

Katri Soikkeli

Pulssipinnoitus kultauksessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

4.5.2018

Tekijä Otsikko	Katri Soikkeli Pulssipinnoitus kultauksessa
Sivumäärä Aika	35 sivua + 1 liite 4.5.2018
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Materiaali- ja pinnoitetekniikka
Ohjaajat	Kehitysinsinööri Lauri Virta Lehtori Arto Yli-Pentti
<p>Insinöörityössä perehdyttiin elektrolyyttiseen pulssipinnoitukseen ja siihen, kuinka sen vaikutukset ilmenevät kultapinnoitteen ominaisuuksissa. Tavoitteena oli selvittää kokeellisesti pulssipinnoitteen jakauman tasaisuutta, sen huokoisuutta ja optimoida pulssiparametreja insinöörityön tilaajayrityksen Eforit Oy:n käyttöä varten.</p> <p>Kultapinnoitteen pinnoitejakauma ja huokoisuus ovat teorian mukaan niiden ominaisuuksien joukossa, joihin pulssipinnoituksella pystytään vaikuttamaan. Työssä toteutettiin kokeet, joissa tutkittiin jakaumaa ja huokoisuutta vertaillen perinteisellä tasavirralla ja pulssivirralla tuotettuja kultapinnoitteita. Kultapinnoitteen jakaumasta tutkittiin, tasoittaako pulssipinnoitus pinnoitepaksuuseroja pinnoitettavan kappaleen reunojen ja keskiosan välillä. Tyypihappohöyrykokeissa selvitettiin standardin mukaisella menetelmällä kultapinnoitteen huokosten määrää ja kokoa eri pinnoitepaksuuksissa.</p> <p>Jakaumakokeiden tuloksissa yksi kokeen kuudesta pulssimuodoista oli ylitse muiden, kun kultapinnoite erottui parhaalla pinnoitepaksuuksien jakaumalla. Huokoisuuskokeiden mukaan pulssivirralla saatiin tuotettua vähemmän huokoinen kultapinnoite kuin perinteisellä tasavirtaelektrolyysillä. Pinnoitteen kohentuneet ominaisuudet perustuvat pulssipinnoituksen aikaansaamaan dynamiseen muutostilaan kultauselektrolyytissä.</p> <p>Insinöörityön koetulokset ja laskelmat raaka-ainesäästöistä vahvistivat pulssipinnoituksen olevan kannattava ratkaisu kultausprosessiin. Insinöörityön aikana toimeksiantajayritys kykeni käyttöönottamaan pulssivirtalaitteen ongelmitta. Pulssipinnoituksessa on vielä monia mahdollisuuksia lisätutkimuksille ja käytön optimointi tulee olemaan pitkäjänteinen kehitysprosessi.</p>	
Avainsanat	elektrolyyttinen pinnoitus, kultaus, pulssipinnoitus

Author Title	Katri Soikkeli Pulse Gold Plating
Number of Pages Date	35 pages + 1 appendix 4th August 2018
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Materials Technology and Surface Engineering
Instructors	Lauri Virta, Development Engineer Arto Yli-Pentti, Senior Lecturer
<p>The aim in this Bachelor's thesis was to examine if pulse plating improves the quality of gold electroplating. Performed tests focused on comparing traditional direct current plating and pulse current plating, which is a specific application of electroplating. According to theory, improved plating distribution and low porosity level of the gold plating should be possible to achieve with pulse plating. The pulse plating examinations were made for Eforit Oy.</p> <p>Plating distribution means difference in plating thickness between two areas of plated surface. For example, all corners and protruding shapes of objects gather more current and grow thicker deposition layer than flat areas and middle parts of objects. Distribution was examined measuring the plating thicknesses from seven sets of gold plated samples and the results were compared. Porosity levels depend on thickness, quality and microstructure of the gold deposit and smoothness of a base material. A nitric acid vapour test is a standardized procedure to determine porosity of a gold coating. These tests carried out with four different gold coating thicknesses and the results were viewed microscopically.</p> <p>Tested properties of pulse gold plating were superior to traditional direct current electroplated gold. More even distribution and lower porosity level of gold plating were achieved in the examinations. Improvements on the gold coating induce raw material savings and better corrosion protection to the base material. The development of this application will continue in long-term. There are potential ways to investigate the benefits of gold plating in more detail.</p>	
Keywords	electroplating, gold plating, pulse plating

Sisällys

Lyhenteet ja käsitteet

1	Johdanto	1
2	Kulta materiaalina	2
3	Elektrolyyttinen pinnoitus	3
3.1	Pulssipinnoitus	4
3.2	Kultaus	8
4	Kokeet	10
4.1	Käytetyt laitteet ja mittausmenetelmät	10
	Pulssilaite	10
4.2	Kokeiden kultauselektrolyytti	11
4.3	Pinnoitteen jakauma	12
4.4	Pinnoitteen huokoisuus	18
5	Tulokset	22
5.1	Pinnoitteen jakauma	22
5.2	Pinnoitteen huokoisuus	28
6	Tulosten luotettavuus	32
6.1	Pinnoitteen jakauma	32
6.2	Pinnoitteen huokoisuus	32
7	Yhteenveto	34
	Lähteet	35

Liitteet

Liite 1. Pinnoitepaksuusmittausten tulokset

Lyhenteet ja käsitteet

Ampeeriminuutti	<i>Ampere-minute</i> . Sähkövirran määrä kerrottuna kuluneilla minuuteilla.
Anodi	<i>Anode</i> . Elektrodi, jolla tapahtuu hapetusreaktio ulkoisen virtalähteen jännitteessä.
Cps	<i>Counts per second</i> . Yksikkö röntgensäteilypulsseja sekuntia kohti.
DC	<i>Direct current</i> . Tasavirta.
Elektrolyytti	<i>Electrolyte</i> . Neste, jossa ionit kuljettavat varauksia varautuneille elektrodeille. Osa elektrolyysin virtapiiriä.
Elektrokristallisaatio	<i>Electrocrystallisation</i> . Pinnoitemateriaalin kristallisoituminen elektrolyysissä.
Jännitehuippu	<i>Peak current</i> . Pulssin kohta, jossa saavutetaan maksimaalinen virran suuruus.
Katodi	<i>Katode</i> . Elektrodi, jolla tapahtuu pelkistysreaktio ulkoisen virtalähteen jännitteessä.
PC	<i>Pulse current</i> . Pulssivirta.
Pulssisuhde	<i>Duty cycle</i> . Pulssin virran syöttöajan suhde aikaan, jolloin virta ei kulje.
Syanidi	<i>Cyanide</i> . Syaanivetyhapon (HCN) myrkyllinen suola.

1 Johdanto

Metallin pinnoitukseen soveltuva elektrolyyttinen pinnoittaminen perustuu sähkövirran aiheuttamiin hapetus-pelkistysreaktioihin. Reaktiot tapahtuvat suljetussa virtapiirissä, jossa pinnoitettava kappale on upotettu elektrolyyttiin ja anodit sekä pinnoitettava kappale katodina ovat johtimilla kiinni virtalähteessä. Tavanomaisesti virtalähteenä on tasavirtalähde, joka syöttää virtapiiriin tasavirtaa vakiolla virransuuruudella.

Tasavirtalähteelle on vähemmän käytettynä vaihtoehtona virtalähde, joka syöttää virtaa pulsseissa. Pulssivirtalähde toimii tasavirralla, mutta virta kulkee virtapiirissä ohjelmoidun pulssimuodon mukaisesti. Pulssimuoto voi vaihdella tarpeen mukaan yksinkertaisesta suorakulmaisesta pulssista monimutkaisiin pulsseihin ja niiden yhdistelmiin. Pulssivirralla on mahdollisuus vaikuttaa tarkasti pinnoitteen ominaisuuksiin ja muun muassa saavuttaa taloudellista etua raaka-aineen säästön myötä. Käyttöönotto vaatii kuitenkin perehtymistä pulssimenetelmään ja sen useisiin parametreihin.

Kehittämistehtävänä tässä insinööriyössä oli tutkia käytännössä pulssipinnoituksen tuomia etuja kultausprosessissa ja mahdollistaa pulssivirran hyödyntäminen tuotannossa. Työn tilaaja oli jalometallipinnoitukseen erikoistunut Eforit Oy, jonka kultausprosessissa oli edellytykset hyödyntää pulssivirtalaitetta. Toivottuja hyötyjä olivat kultapinnoitteen tasaisempi jakautuminen geometrialtaan monimutkaisien kappaleiden pinnalle ja vähemmän huokoisen pinnan saavuttaminen aiempaa ohuemmilla pinnoitteilla.

Pinnoitteen laatua insinööriyössä tutkittiin mitaten röntgensädespektrografisesti pinnoituspaksuuksia jakauman tarkastelemiseksi, analysoiden huokoisuutta elektrograafisesti sekä typpihappohöyrylle altistamalla. Pulssimuotoa muuttamalla pyrittiin vaikuttamaan kultapinnoitteen ominaisuuksiin ja optimoimaan pulssipinnoite käyttöä varten.

Insinööriyö tukeutui erityisesti englanninkieliseen julkaisuun Pulse Plating. Teos on aihetta erittäin laajasti ja tieteellisesti käsittelevä kirja, joka pohjautuu noin kahdeksaansataan lähteeseen. Lisäksi tärkeää aineistoa työhön sain muun muassa Suomen Standardisoimisliiton standardeista ja SGY ry:n pintakäsittelykirjoista.

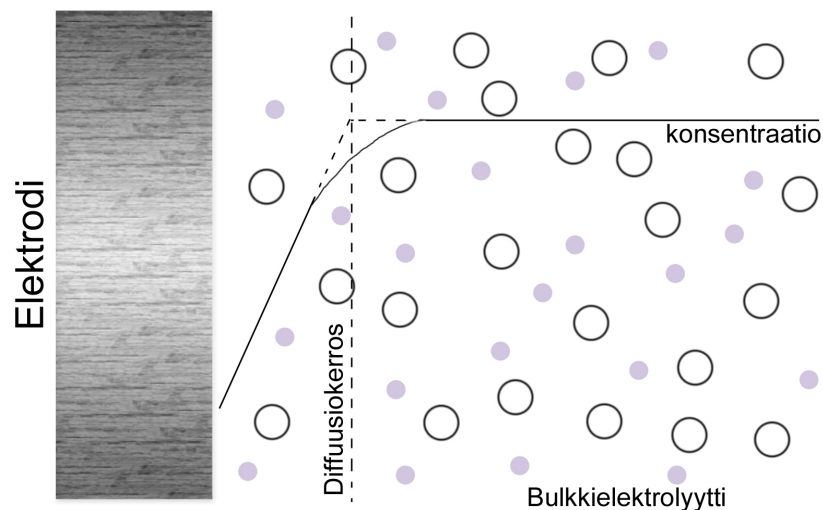
2 Kulta materiaalina

Kullan kemiallinen merkki on Au, joka tulee latinan sanasta *Aurum* 'aamunkoiton sarastus'. Kullan atomissa on 79 protonia ja 118 neutronia ytimessä ja elektronikuorilla 79 elektronia, joista uloimpana on yksi elektroni kuudennella kuorella. Uloin elektroni saa aikaan kullan erinomaisen sähkön- ja lämmönjohtokyvyn, jotka myös säilyvät hyvin atomirakenteen ollessa erittäin pysyvä. Kullan kidemuoto on pintakeskinen kuutio, jonka vuoksi materiaali on pehmeä ja hyvin taottava. Esimerkiksi lehtikulta valmistetaan valsaamalla tai takomalla kultaa jopa yhden mikrometrin ohuiseksi levyksi. Kullan puhtaus ilmaistaan promilleina tai karaatteina eli kahdeskymmenesneljäs osina. Puhdas kulta on 24-karaattista ja tavanomainen korukulta on 18-karaattista, eli kultaa on metalliseoksessa 75 %. Kullan sulamispiste on 1 064 °C ja ominaispaino 19,30 g/cm³. [1, s.47; 2, s. 95.]

Kulta on erittäin inertti materiaali, ja se muodostaa vain harvoja yhdisteitä sen pysyvän elektronirakenteen vuoksi. Poiketen useista muista metalleista se ei reagoi ilman kanssa eikä syövy mineraalihapossa ilman korkeaa lämpötilaa. Kultaa liottavat mm. kuningasvesi eli suola- ja typpihapon seos, sekä hapetinta sisältävät syanidiliuokset. Kulta hapetuu yhdisteisiin yksi- tai kolmiarvoiseksi. [2, s. 95.] Syanidin on jo varhain tunnettu liot-tavan kultaa. Saksalainen Elsner tutki kullan liukenemista syanidiliuokseen ja muodosti yhtälön tasapainoreaktiosta kullan, kaliumsyanidin, hapen ja veden välillä: $4 \text{ Au} + 8 \text{ KCN} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 4 \text{ K[Au(CN)}_2] + 4 \text{ KOH}$. Kaivosteollisuudelle tärkein kullan erotustapa kultamalmista on edelleen syanidimenetelmä, jossa ilman hapen vaikuttaessa kulta liukenee jauhetusta kultamalmista laimeaan kalium- tai natriumsyanidiliuokseen muodostaen liukoisen, mutta stabiilin kompleksiyhdisteen. [1, s.49.]

3 Elektrolyyttinen pinnoitus

Elektrolyyttinen pinnoitus eli sähköpinnoitus perustuu ulkoisen virtalähteen avulla tapahtuvaan hapetus-pelkistysreaktioon, joka tapahtuu sähköenergian muuttuessa kemialliseksi energiaksi. Yksinkertainen systeemi muodostuu elektrodeista, jotka on erotettu elektrolyytillä eli metallisuolapitoisella vesiliuoksella, ja yhdistetty ulkoisella johtimella. Elektrolyysissä varaukset kulkevat johtimessa ja elektrodeilla elektronin kuljettamina, elektrolyytissä anionien ja kationien kuljettamina. Elektrodin pinnalle muodostuu elektrodien välisestä jännitteestä diffuusiokerros, jonka pitoisuuserot saavat ionin diffusoitumaan kohti metallipintaa (kuva 1). Diffuusiokerroksen ja katodin välissä on lisäksi kaksoiskerros, jossa ioni pelkistyy ja pääsee kasvamaan pinnoitteeksi. Saostuminen on kokonaisuudessaan monivaiheinen tapahtuma siihen sisältyessä osareaktioita kuten vesimolekyylien tai muiden koordinoituneiden yhdisteiden poistumista metalli-ionin ympäriltä ennen pelkistymistä. [3, s. 45.] Elektrodeista katodilla tapahtuu metalli-ionien pelkistyminen (kappaleen pinnoittuminen) ja anodilla metallin hapettuminen. Anodireaktiossa voi liueta pinnoitettavaa metallia tai anodi voi olla inerttiä materiaalia, jolloin anodireaktio on hapentuottoreaktio $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$. Elektrolyyttisen pinnoituksen reaktiot eivät tapahdu spontaanisti, vaan vaativat sähkövirtaa tapahtuakseen. Pinnoitteella pyritään muuttamaan pinnoitettavan kappaleen ulkonäköä tai ominaisuuksia, sekä suojaamaan perusmateriaali jalommalla metallilla. [4, s. 20; 5, s. 44; 6, s. 237.]



Kuva 1. Elektrodien jännitteen aiheuttama diffuusiokerros elektrodin pinnalla, johon muodostuu konsentraatiojakauma. [4, s. 31.]

Metalleja pinnoitetaan mm. perusmateriaalin korroosionestoksi ja ulkonäön tai ominaisuuksien muuttamiseksi. Pinnoite voi olla perusmateriaalia jalompi, kuten kullattu kupari,

tai epäjalompi, kuten sinkitty teräs. Ensimmäisessä tapauksessa vaurioitunut pinnoite aiheuttaa perusmateriaalin syöpymisen eli pinnoitteen korroosiolta suojaava ominaisuus perustuu virheettömään pinnoitteeseen. Jälkimmäisessä tapauksessa virhe pinnoitteessa saa epäjalomman pinnan uhrautumaan korroosiolle ja sopivissa olosuhteissa syntyneet korroosiotuotteet suojaavat perusmateriaalia. Molemmissa tapauksissa korroosipotentiaali kasvaa eli korroosio on voimakkaampaa, kun perusmateriaalin ja pinnoitemateriaalin ero jaloudessa kasvaa. Rakenteen keventäminen mahdollistuu, kun elektrolyysipinnoite tehdään materiaalilla, jolla on tavoitellut pinnoiteominaisuudet ja perusmateriaali voidaan valita vapaammin kevyemmistä materiaaleista. Taloudellisuutta tavoitellessa halvempi tai helpommin saatavilla oleva materiaali pinnoitetaan esimerkiksi kalliilla ja harvinaisemmalla jalometallilla. [3, s. 8.]

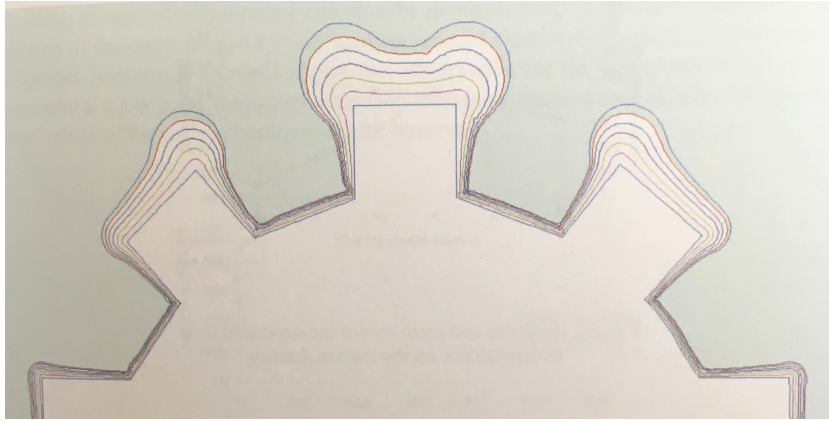
Elektrolyyttistä pinnoitusta edeltävät puhdistuskäsittelyt ovat ensisijaisen tärkeitä pinnoitteen adheesion kannalta. Pinnasta pyritään poistamaan perusteellisesti lika, rasva ja pinnan oksidikerros käyttäen fysikaalisia ja kemiallisia puhdistusprosesseja, kuten ultraäänitehostusta tai harjausta, pinta-aktiivisia kemikaaleja, happoja tai emäksiä. [6, s. 237.]

Pinnoitettavan kappaleen geometria ja pinnan muoto vaikuttaa pinnoitteen paksuuden yhdenmukaisuuteen niiden vaikuttaessa virran jakautumiseen. Kappaleen ulkokulmat keräävät paksuimman pinnoitteen ja geometrisesti monimutkaiset pinnat saattavat jäädä pinnoittumatta yhtenäisesti. Pinnoituskylvyn lisäaineilla voidaan parantaa elektrolyyttisen pinnoitteen ominaisuuksia ja vaikuttaa myös elektrolyysin reaktioihin. Lisäaineet voidaan jakaa kiiltolisiin, jotka muuttavat valonheijastusta pinnoitemateriaalista, raekokoon vaikuttaviin aineisiin, sisäisiä jännityksiä poistaviin aineisiin ja pintaa kostuttaviin aineisiin. [6, s. 238.]

3.1 Pulssipinnoitus

Pulssipinnoitus on elektrolyyttistä pinnoitusta, jossa virtalähteestä tasavirta syötetään elektrolyysiin pulsseina. Pulssivirta aikaansaa elektrodeilla ja elektrolyytissä jatkuvasti muuttuvat olosuhteet, jotka oikein pulssimuodolla säädettyinä voivat vaikuttaa pinnoitteen laatuun ratkaisevasti. Virtamuotoa säädetään pulssimuodolla, jossa virta voi vaihdella nollan ja huippuvirran välillä tai kääntyä nollost negatiivisen virran puolelle kää-

teispulssiksi. Siinä elektrolyysin katodi- ja anodirektiot kääntyvät pulssin ajaksi käänteiseen suuntaan eli prosessin napaisuus vaihtuu. Käänteispulssivirran avulla vähennetään pinnoitettavan kappaleen reunoilla tapahtuvaa pinnoitteen liikakasvua, niin sanottua *dog bone* -efektiä (kuva 2). [3, s. 55.]



Kuva 2. *Dog bone* -efekti [4, s.179].

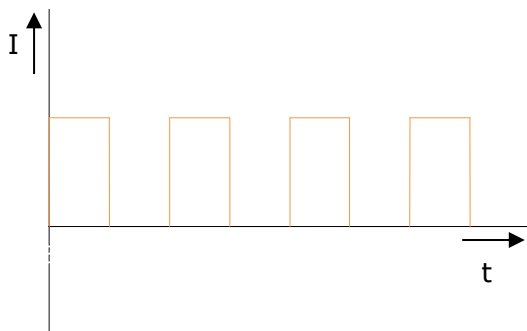
Pulssipinnoitus vaatii erityisen tasavirtasuuntaajan, johon investoinnilla pyritään taloudelliseen säästöön ja vaikuttamaan tarkemmin pinnoitteen teknisiin ominaisuuksiin. Pulssivirtaan viitataan englanninkielisissä aineistoissa usein lyhenteellä PC (*pulse current*). Pulssipinnoituksen eduiksi listataan kohentunut pinnoitteen jakautuma, kovuus, kulutuksen kesto, korroosionkesto, hienojakoisempi mikrorakenne, huokosettomuus ja sähkönjohtokyky. [4, s.19, 136.] Pulssipinnoitteen parantuneet ominaisuudet perustuvat suurempiin jännitehuippuihin, massansiirron nopeutumiseen, raekoon pienentymiseen ja virheettömämmän kidehilan muodostumiseen. Pulssivirrassa jännitehuippu on hetkellinen ja siksi pinnoite kestää sen niin sanotusti palamatta lähestyttäessä rajavirrantiheyttä toisin kuin yhtä suurella jatkuvalla DC-virralla (*direct current* eli tasavirta). Korkeampi jännitehuippu pystyy pelkistämään katodille mahdollisesti syntyneet passiivikerroksen ja siten parantamaan pinnoitteen saostumista ja adheesiota. [3, s. 56.] Massansiirrolla tarkoitetaan bulkkielektrolyytistä aineen siirtymistä lähelle elektrodin pintaa diffuusiokerrokseen, jossa se pääsee pelkistymään. Massansiirron nopeuden tulee vastata pelkistysreaktioissa kuluvan aineen korvautumiseen tai muuten pinnoitteen saostuminen hidastuu, kunnes konsentraatitasapaino on taas saavutettu. Tehokas massansiirto edistää myös pinnoitteen jakautumista tasaisesti. [4, s. 31.]

Pulssipinnoituksen sovelluksia on ollut käytössä jo 1950-luvuilla, mutta kunnollisten pulssilaitteiden tai niiden kalliiden hintojen vuoksi kiinnostus pulssivirran sovelluksiin ei kasvanut. Kultauksessa pulssipinnoituksesta kiinnostuttiin vasta, kun pulssipinnoitettu kulta osoittautui ominaisuuksiltaan paremmaksi elektroniikkakomponenttipinnoitteeksi ja kulan kallistuminen pakotti tavoittelemaan raaka-ainesäästöjä. [4, s. 138.]

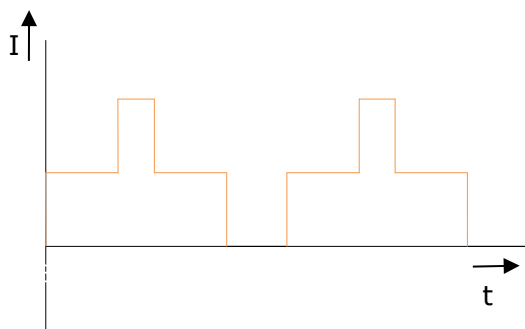
Pulssipinnoituksen parametrien avulla voidaan vaikuttaa prosessissa pinnoitettavan materiaalin aineensiirtoon ja elektrokristallisaatioon sekä adsorptio- ja desorptioilmiöihin. Pulssin itsenäiset parametrit ovat huippuvirta ja keskimääräinen virrantiheys pulssin aikana sekä pulssisuhde. Pulssisuhde tarkoittaa virran päällä olo ajan suhdetta aikaan, jolloin virta on pois päältä. Pulssisuhteella voidaan vaikuttaa pinnoitteen rakenteeseen: pinnan mikroskooppinen tasaisuus paranee huomattavasti pulssisuhteen laskiessa. Joidakin mahdollisista pulssimuodoista on esitelty kuvissa 3–5. Käänteispulssi näkyisi pulssimuodon kuvaajassa negatiivisena sähkövirtana ja esimerkkikuvaajien lisäksi pulssi voi olla mm. kolmiomaista tai siniaaltoja. [4, s. 137, 167, 173, 273; 3, s. 55]



Kuva 3. Perinteinen tasavirta.



Kuva 4. Jaksottainen pulssivirta.



Kuva 5. Jaksottainen pulssivirta, pulssi pulssissa.

Pulssin eri vaiheiden aikana prosessissa tapahtuu johdonmukaisesti erilaisia reaktioita, kun pulssin vaihe luo niille sopivat olosuhteet. Välittömässä elektrodin pinnan läheisyydessä elektrodit ja ionit siirtävät varauksia elektroninsiirtoreaktioissa, sillä ne eivät kykene ylittämään sellaisenaan faasirajaa elektrolyyttiin. Pulssivirran päälläoloaikana (*on-time*) diffuusiokerros elektrodin ja elektrolyytin välissä varautuu, pinnoittava materiaali elektrokristallisoituu, mm. vetyä ja lisäaineita adsorptoituu ja konsentraatioerot elektrolyytissä muodostuvat, kun pelkistysreaktio köyhdyttää elektrolyyttiä lähellä elektrodin pintaa. Pulssin ollessa pois päältä (*off-time*) tapahtuu edellä mainittujen käänteisiä reaktioita: kaksoiskerroksen varauksen purkautuminen, vedyn ja lisäaineiden desorptio ja elektrolyytin konsentraatioerojen tasoittuminen sekä korroosioreaktiot ja uudelleen kiteytyminen. Käytettäessä käänteispulssia, muuttuvat olosuhteet mahdollistavat vedyn ja lisäaineiden hapettumisen, pinnoitteen passivoitumisen ja käänteisen elektrolyytin konsentraatioerojen muodostumisen. [4, s. 27–28.]

Pulssipinnoituksen käyttö sopii ihanteellisesti sovelluksiin, joissa pinnoitteen laadulta vaaditaan korkeatasoisuutta ja pinnoitteen ominaisuuksien tulee olla tarkasti säädellyt [5, s. 269]. Pulssipinnoituksen hyödyt saavutetaan, kun pulssipinnoituksen kolme komponenttia (elektrolyytti, pinnoituslinjasto ja pulssivirtalähde) ovat optimaaliset. Tavallisesti pinnoituskylpyjen lisäaineet, kuten kiiltolisät perinteiselle DC-virrälle eivät kestä käänteispulssivirtaa, joten tarvittavat muutokset elektrolyytissä ovat tarpeen. Pinnoituslinjaston osat tulee olla pulssivirran kestäviä; huippuvirrat ja virtatiheydet ovat perinteistä DC-virtaa suurempia. [4, s.147–148.]

Perinteisen DC-virtalähteen virran arvoa vastaa pulssipinnoituksessa pulssin keskimääräinen virta. Kultauksessa DC-virralla tai samalla keskimääräisellä pulssivirralla tuote-

taan samassa ajassa samat ampeeriminuutit eli kultauksen läpimenoaika pysyy teoriassa samana. Pulssipinnoituksen etuna on mahdollistaa lyhyempi läpimenoaika, sillä hetkellinen korkeampi huippuvirta nostaa keskimääräistä virtaa.

3.2 Kultaus

Kultauselektrolyyttejä on eri tyyppisiä, kuten syanidi- ja klooripitoisia kylpyjä. Kultakylpyjen värisävyt vaihtelevat lilasta keltaiseen ja jopa vihreään – riippuen kylpytyypistä. Kultapinnoitteen sävyyn on myös mahdollisuus vaikuttaa mm. kylvyn koostumuksella. Anodeina voidaan käyttää hienokulta-anodeja, jotka liukenevat elektrolyysissä tai vaihtoehtoisesti liukenemattomia platinoituja titaanianodeja. Liukenemattomien anodien kylpyyn lisätään väkevöityjä tuoreistusliuoksia, joilla vahvistetaan ja ylläpidetään kylvyn kultapitoisuutta. Kullan erottumisnopeus eri kylpytyypeissä vaihtelee keskiarvon ollessa noin 5 g/60 Amin. Keskiarvoa nopeampaa se on esimerkiksi happamissa kylvyissä. Elektrolyytin kultapitoisuus ei vaikuta virtahyötysuhteeseen paljoa, mutta virrantiheys kasvaa kultapitoisuuden kasvaessa. Taloudellista näkökulmasta suuren raaka-ainemäärän sitouttaminen elektrolyyttiin ei ole hyödyllistä ja siksi monesti suositetaan matalan pitoisuuden kultakylpyjä. Varsinaisen kultapinnoitteen pohjalla voidaan käyttää adheesiota parantavaa esikultakylpyä. [1, s. 285-287.]

Kultapinnoitteelle voidaan asettaa vaihtelevia laatuvaatimuksia käytöstä riippuen. Kultapinnoitetta käytetään mm. sovelluksissa, joissa kultapinnoitteen oksiditon pinta säilyttää kullan hyvät ominaisuudet eli alhaisen pintaresistanssin ja korroosionkeston. Tällaisia sovelluksia ovat esimerkiksi sähkö- ja elektroniikkakomponentit kuten kontaktorit, joissa oksiditon pinta säilyttää alhaisen pintaresistanssin. Joissakin sovelluksissa olennainen ominaisuus on kullan heijastuskyky infrapuna-alueella ja silloin pinnoitteen tärkeä ominaisuus on kiilto. Tarvittaessa kullan kovuutta ja kulutuksenkestoa voidaan parantaa seosmetalleilla, sillä kulta on puhtaana materiaalina pehmeä ja helposti muokattava. Sovelluksesta riippumatta tärkeä on pinnoitteen adheesio. [7, s. 112–113.]

Lähtökohtaisesti jalometallipinnoitteen tulisi olla mahdollisimman huokoseton, sillä pinnoite toimii perusmateriaalin suojana. Huokosista ja muista epäjatkuvuuskohdista paljastuva perusmateriaali tai välipinnoite on kultaa alttiimpi ympäristön vaikutuksille, ellei pinta ole muuten suojattu korroosiolta. Koska kultapinnoite on yleensä paksuudeltaan vain 0,3–3 µm, vähäisen huokoisuuden edellytyksenä on hyvä pinnan tasaisuus

[2, s. 96]. Siedettävä huokoisuustaso riippuu ympäristön ankaruudesta ja sovelluksen muista vaatimuksista, sekä huokosten sijainnista: esimerkiksi jos huokoisuus keskittyy kontaktipinnan ulkopuolelle, se voi olla hyväksyttävissä. [4, s. 270; 8, s. 5.]

4 Kokeet

4.1 Käytetyt laitteet ja mittausmenetelmät

Pulssilaite

Käytössä ollut pulssilaite oli Munk Nederland B.V.:n valmistama General Metal Finishing ilmajäähdytteinen pulssivirtalähde. Valmistajan tietojen mukaan laitteen maksimivirrat ovat 300 ampeerin positiivinen pulssi ja 900 ampeerin negatiivinen käänteispulssi. Virransyötön tarkkuus on ± 1 %. Pulssilaite ohjelmoitiin käyttäen saman valmistajan Visual Plating Controller -tietokoneohjelmistoa (VPC). Ohjelmalla määriteltiin pulssin muoto ja virran suuruus sekä kytkettiin virransyöttö päälle ja pois päältä. Ohjelma näytti myös kulutetut ampeeriminuutit ja mahdollistaisi useamman ulostulon ohjailun samanaikaisesti.

Röntgen pinnanpaksuusmittari

Pinnoitteen jakaumaa tarkasteltiin Seiko Instruments Singaporen röntgensädespektrografisella pinnoitepaksuusmittarilla SFT 110. Mittausmenetelmä on standardin SFS-EN ISO 3497 mukainen. Standardi käsittelee metallisten pinnoitteiden pinnoitepaksuuden mittaamista röntgensädespektromerisillä menetelmillä. [9.]

Röntgensädespektrometrinen mittari ilmoittaa pinnoitepaksuuden, joka perustuu röntgensäteilyn virittämistä atomeista takaisin purkautuvan säteilyn suhteeseen pinnoitemateriaalin massa- ja pinta-alalla. Laitteen tulee tuntea pinnoitemateriaalin tiheys. Pinnoitepaksuusmittari ilmoittaa röntgensäteilyn intensiteetin cps-arvona (*counts per second* eli yksikkö röntgensäteilypulsseja sekuntia kohti), joka on laitteen mittaama säteilypulssilukema yhden sekunnin aikana. Mittari kykenee mittaamaan päällekkäisten kolmen eri pinnoitteen paksuudet yhdellä mittauksella, sillä jokaisella materiaalilla ja yhdistelmä-materiaalilla on ominainen röntgensäteilyn aiheuttaman virittymisen vapautumisessa tuotettu säteily. [9.]

Mittalaite kalibroitiin päivittäin pinnasta, jonka materiaali ja massa pinta-alaa kohti oli tunnettu. Pinnanpaksuus mittari ilmoittaa mittaustulosten yhteydessä mittauksen virhemarginaalin, joka esimerkiksi kultapinnoitteen paksuuksilla oli tavallisesti 0,01–0,02 μm . Tarkistusmittauksilla virhemarginaali todettiin luotettavaksi (ks. liite 1: sarjan 5 kappale 2).

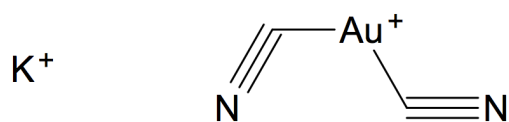
Standardissa todetaan myös mm. lakkausten ja suoja-pinnoitteiden aiheuttavan mahdollisia mittausvirheitä. [9.]

Mikroskooppi

Typpihappohöyrykokeen huokosten tarkastelu tapahtui kymmenkertaiseksi suurentavalastereomikroskoopilla. Lisäksi tarvittiin valonlähde, jonka sai suunnattua mikroskopoitavaan pintaan 15°:n kulmassa. Varsinaisten tulosten lisäksi huokosten tarkasteluun käytettiin käänteismikroskooppia 20-kertaisella suurennoksella.

4.2 Kokeiden kultaus-elektrolyytti

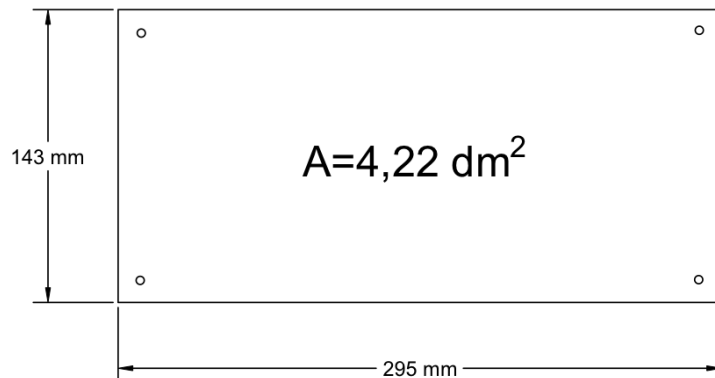
Tämän insinöörityön pinnoituselektrolyyttiin kulta liuotettiin kaliumdisyanoauraattisuolasta (CAS-nro 13967-50-5). Kulta esiintyy kompleksiyhdisteessä (I)-arvoisena keskus-ionina, johon syanidi on sitoutunut koordinaatiosidoksin (kuva 6). Kokeiden aikana elektrolyytin kultapitoisuus analysoitiin kahdesti: ennen kokeita pitoisuus oli 2,69 g/l ja kokeiden jälkeen 3,57 g/l. Tulosten arvioinnissa luvussa 6 on tarkemmin avattu syitä pitoisuuden muutokseen. Analyysien välillä oli aikaa noin kolme viikkoa. Kultakylvyssä on lisäksi tarvittavia apuaineita kuten kiiltolisää ja johtosuoloja parantamassa pinnoitteen laatua ja elektrolyysiprosessin tehokkuutta. [1, s. 51; 10, s. 18.] Kultapinnoitteen kultapitoisuus on noin 99,8 % ja kullan saostumisnopeus noin 2 g/60 Amin huoneenlämmössä. Loput noin 0,15–0,20 % on kiiltolisän kobolttia, joka parantaa pinnoitteen kovuutta. Euroopan kemikaaliviraston vaaralausekkeet kaliumdisyanoauraatille ovat syövyttävä (GHS05), välittömästi myrkyllinen (GHS06) ja ympäristövaara (GHS09). Kemikaalin turvallisessa käsittelyssä on käytettävä suojavaatetusta ja suojalaseja. [11.]



Kuva 6. Kaliumdisyanoauraatin kompleksiyhdiste.

4.3 Pinnoitteen jakauma

Pinnoitteen jakauman mittauksia varten suunniteltiin pinnoitettavan yhteensä 12 kuvan 7 mukaista koekappaletta. Lähtökohtana kokeille oli pinnoitteen jakauman epätasaisuus, johon pyrittiin pulssivirralla löytämään ratkaisu. Kultaukseen oli käytetty perinteistä DC-virtalähdettä.



Kuva 7. Koekappaleen mitat. Pinta-ala on levyn yhden puolen pinta-ala.

Kappaleiden materiaali oli piirilevylaminaattia eli lasikuitulevyä, jonka toinen pinta oli kuparifoliota. Kokeita varten kappaleiden pinta esikäsiteltiin hankaavalla pesuaineella kuparin pinnan oksidikerroksen poistamiseksi. Kappaleet ripustettiin tankoihin kolmen sarjoissa, kukin tanko yhdenmukaisesti (kuva 8), jotta sijainti kultapinnoitekylvyssä olisi sama eikä vaikuttaisi tuloksiin. Ripustettuna kappalesarjat esikäsiteltiin vielä elektrolyytisessä rasvanpoistossa virtatiheydellä 2 A/dm^2 kahdeksan minuutin ajan.



Kuva 8. Koekappaleet ripustettuina.

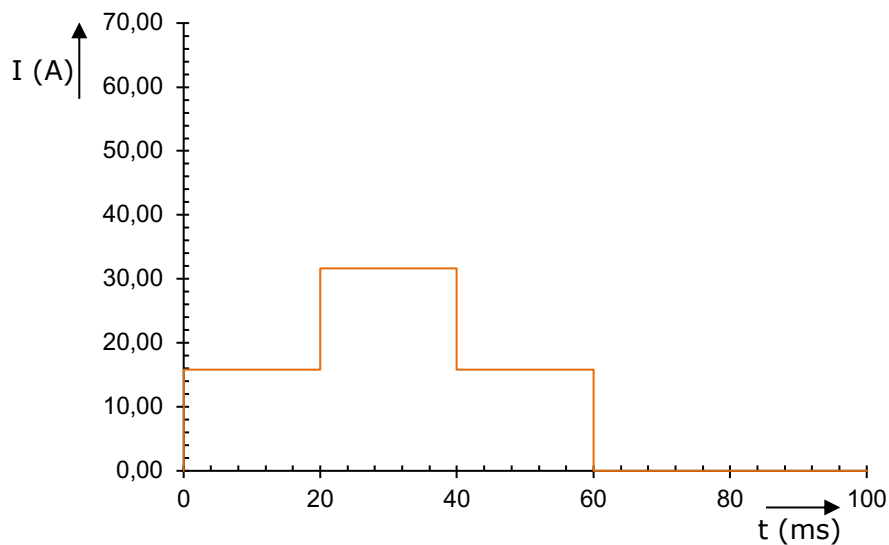
Elektrolyyttisen kultauksen kylpy pyrittiin pitämään mahdollisimman vakiona eli pinnoitepaksuuksiin ei pyritty vaikuttamaan muin keinoin kuin virran muodolla. Vertailukappaleiksi pinnoitettiin kahdestatoista kappaleesta kolme perinteisellä tasavirralla. Kappaleet olivat elektrolyysissä 13 minuuttia ja virtaa elektrolyysiin syötettiin 1 A/dm^2 . Ampeeriminutteja kertyi 165 yhtä sarjaa kohden.

Perinteisen DC-pinnoituksen (0-sarja) vertailusarjoiksi pinnoitettiin kuusi kolmen koekappaleen sarjaa käyttäen jokaisessa eri pulssimuotoa. Sarjan 1 pulssimuoto oli kokeiden lähtökohta pulssimuodolle. Kyseinen pulssi oli todettu toimivaksi hieman erilaisessa sovelluksessa Eforit Oy:ssä.

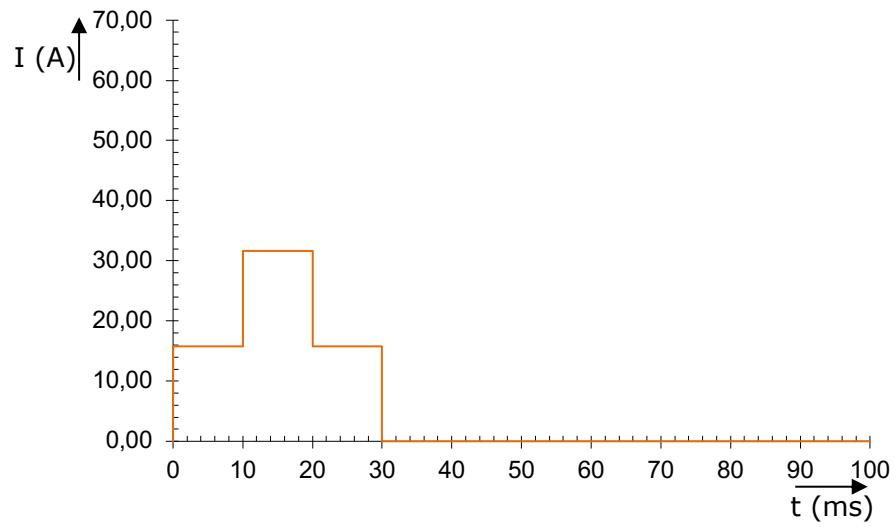
Käytetyt pulssimuodot:

- Virran keskimääräinen suuruus sarjan 1 pulssiin (kuva 9) määriteltiin vastaamaan sarjan 0 jatkuvan DC-virran virrantiheyttä 1 A/dm^3 , jolloin huippuvirta pulssissa 1 oli $31,65 \text{ A}$, pulssisuhde $0,6$ ja pinnoitusaika 13 minuuttia
- Sarjan 2 pulssimuoto (kuva 10) vastasi sarjaan 1 pulssimuotoa, mutta puolet lyhyempänä. Sarjan 2 keskimääräinen virrantiheys jäi siis $0,50 \text{ A/dm}^3$:n ja pulssisuhde $0,3$:een. Elektrolyysi kesti tämän vuoksi kaksi kertaa pidempään eli 26 minuuttia.
- Sarjan 3 pulssimuoto (kuva 11) oli neliskulmainen pulssi ilman portaittaisuutta. Pulssin keskimääräinen virrantiheys oli 1 A/dm^3 , mutta huippuvirta nousi kaksi kertaa suuremmaksi $63,32$ ampeeriin pulssisuhteen ollessa $0,2$. Pinnoitusaika oli 13 minuuttia.
- Sarjan 4 pulssimuotoon (kuva 12) lisättiin kolmas taso portaittaisesti. Keskimääräinen virrantiheys pysyi 1 A/dm^3 :ssa huippuvirran ollessa $47,51 \text{ A}$ ja pulssisuhteen $0,4$.
- Sarjan 5 pulssimuoto (kuva 13) vastasi sarjan 1 portaittaisuutta ja pulssisuhdetta, mutta virtaa nostettiin kauttaaltaan siten, että keskimääräiseksi virrantiheydeksi tuli $1,5 \text{ A/dm}^3$. Prosessin ampeeriminuutit pidettiin 165 :ssä eli läpimenoaika oli noin $8,5$ minuuttia.
- Sarjan 6 pulssi (kuva 14) oli erittäin lyhyttä huippuvirran käydessä 70 ampeerissa. Pulssisuhde $0,09$ oli kokeissa käytetyistä pulsseista pienin. Keskimääräinen virrantiheys oli $0,57 \text{ A/dm}^3$ eli 165 A min täyttyi noin $23,5$ minuutissa.

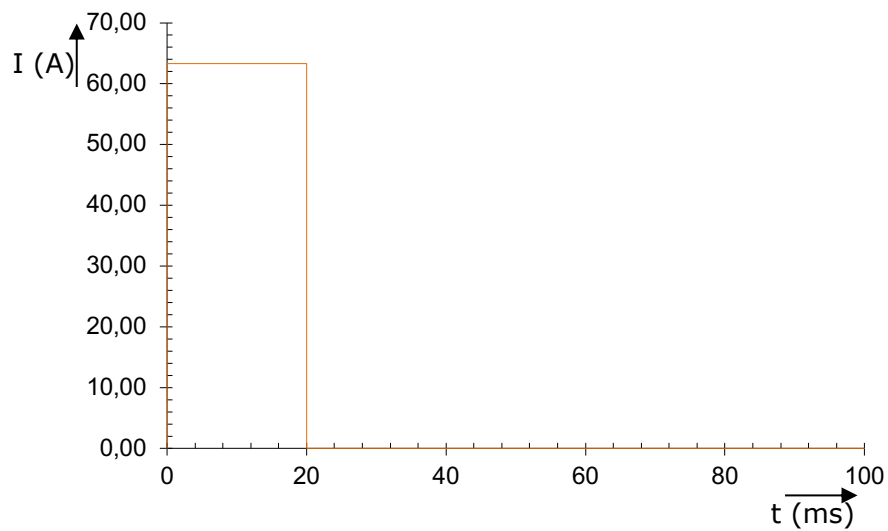
Kuvassa 15 on valmis kultapinnoitettu koekappale.



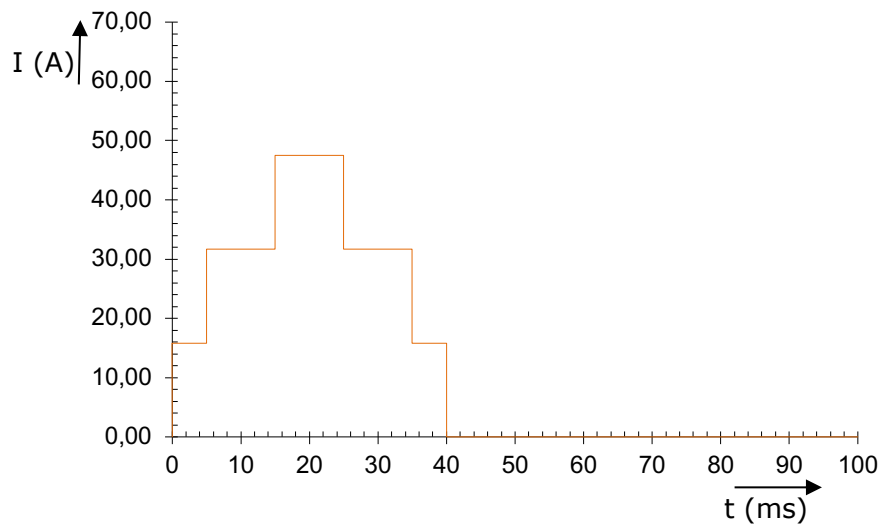
Kuva 9. Sarjan 1 pulssimuoto $0,6$:n pulssisuhteella. Keskimääräinen virrantiheys oli 1 A/dm^3 .



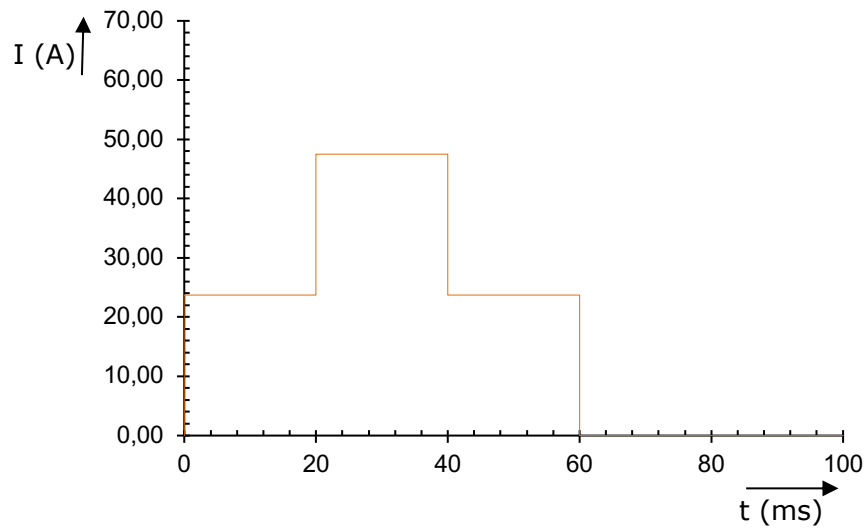
Kuva 10. Sarjan 2 pulssimuoto 0,3:n pulssisuhteella. Keskimääräinen virrantiheys oli 0,5 A/dm³.



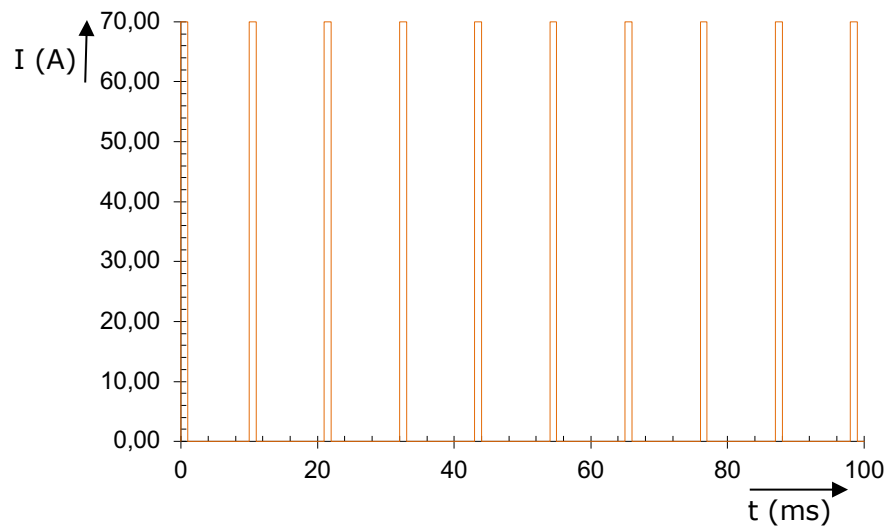
Kuva 11. Sarjan 3 pulssimuoto 0,2:n pulssisuhteella. Keskimääräinen virrantiheys oli 1 A/dm³.



Kuva 12. Sarjan 4 pulssimuoto 0,4:n pulssisuhteella. Keskimääräinen virrantiheys oli 1 A/dm³.



Kuva 13. Sarjan 5 pulssimuoto 0,6:n pulssisuhteella. Keskimääräinen virrantiheys oli 1,5 A/dm³.



Kuva 14. Sarjan 6 pulssimuoto pulssisuhteella 0,09. Keskimääräinen virrantiheys oli 0,57 A/dm³.



Kuva 15. Kullattu koekappale.

Mittaukset

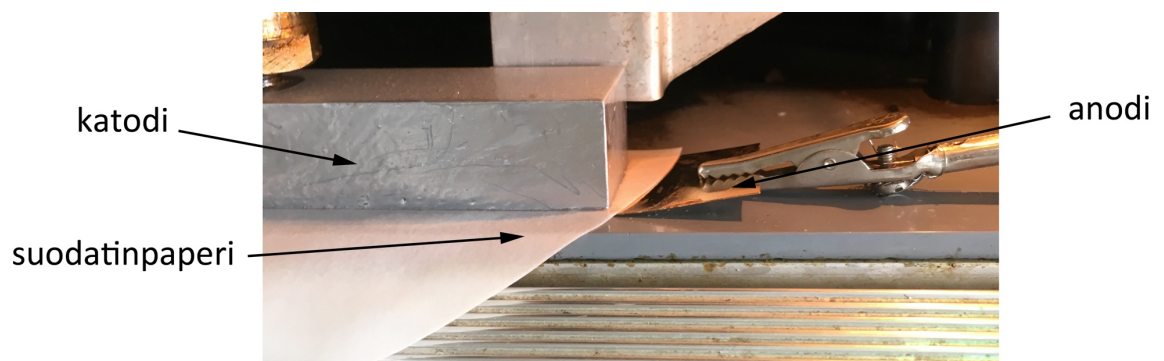
Pinnoitepaksuudet mitattiin Seiko Instruments Singaporen röntgenpinnoitepaksuusmittarilla SFT 110. Mittauspisteet valittiin kattamaan koekappaleen pinta siten, että pinnoitteen oheneminen reunoilta keskelle olisi havaittavissa ja mittausten otos olisi edustava. Mittauspisteet ovat esiteltyinä tulokset-osiossa luvussa 5.1.

4.4 Pinnoitteen huokoisuus

Elektrograafinen analyysi

Kultapinnoitteen huokoisuutta tutkittiin elektrograafisella analyysillä. Menetelmällä voidaan todeta pinnoitteen huokoisuus siirtämällä sähkövirran avulla pinnoitteen huokosista metalli-ioneja elektrolyyttiliuoksella kyllästetylle suodatinpaperille ja reagenssin avulla havainnollistaa huokoisuus siirtyneiden ionien reagoidessa värimuutoksella. Kultapinnoitteelle menetelmää voi soveltaa pinnoittamalla kullan alle nikkeliä, jonka ionit kultan huokosista siirtyvät suodatinpaperille. [12, s. 360; 13.]

Elektrograafisen analyysin elektrolyyttinä toimi 5 % KNO_3 , jolla suodatinpaperi kostutettiin analyysiä varten. Analysoitava perinteisellä DC-virralla pinnoitettu kappale kytkettiin johtimella ohjelmoidun elektrograafisen huokoisuustestilaitteen anodiin ja suodatinpaperi asetettiin koekappaleen ja laitteen katodin väliin (kuva 16).



Kuva 16. Elektrograafisen analyysilaitteen toimintaperiaate.

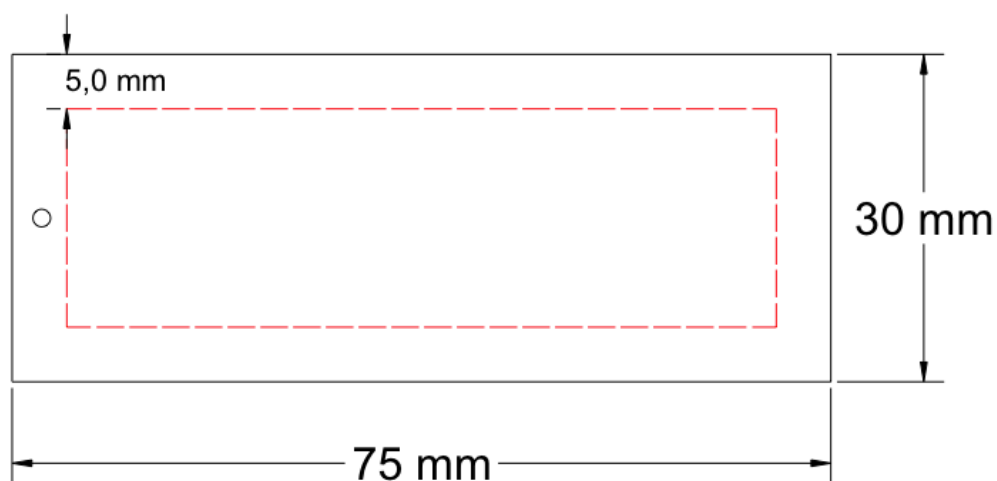
Katodi laskettiin alas painamaan suodatinpaperi ja anodi yhteen noin 70 kg/cm^2 voimalla. Virta kulki noin 20 sekuntin ajan, jonka jälkeen suodatinpaperille lisättiin natrium dimeetyyliglyksimisulosta etanoliin liuotettu (1 m-%) reagenssiliuos. Paperilla kohdissa, joissa liuos reagoi nikkelin kanssa, syntyy punaista nikkeldimetyyliglyksimaattia. Standardissa SFS-EN ISO 4524-3 on käytetyn menetelmän lisäksi muita variaatioita elektrograafisiin paperikokeisiin ja gelatiinifilmikoe, jotka kaikki soveltuvat kultapinnoitteen huokoisuuskokeisiin.

Typpihappohöyrykoe

Standardissa SFS-EN ISO 14647 [8] on kuvattu kultapinnoitteille tarkoitettu typpihappohöyrykoe. Koe perustuu kullan kemikaalinkesto, jonka vuoksi typpihappo ei aiheuta muutoksia kultapinnoitteessa, mutta tunkeutuu pinnoitteen huokosista nikkelikerrokseen. Kokeella tutkitaan elektrograafisen kokeen tapaan huokoisuutta, mutta menetelmä antaa tarkempia tuloksia, jotka ovat mikroskoipoitavissa.

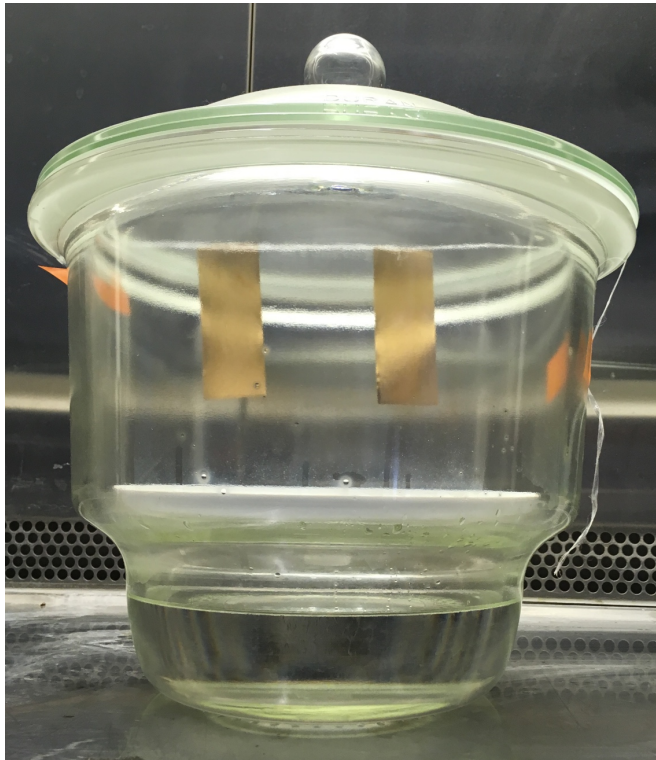
Typpihappo 70 % (CAS-nro. 7697-37-2) on luokan 1A ihoa syövyttävä kemikaali ja luokan 3 hapettava neste. Typpihapon syövyttäessä metallia ja kuumentuessa vapautuu myrkyllisiä typen oksideja. Typpihapon höyryn, sumun ja typen oksidien hengittämistä on vältettävä käsittelemällä typpihappoa vetokaapissa tai kohdepoiston alla. Suojakäsineitä, -vaatetusta ja -laseja tulee käyttää käsitellessä typpihappoa. Käsineiden materiaali voi olla mm. butyyli-, neopreeni- tai fluorikumi. Sopiva hengityssuojaimen suodatintyyppi on B2-P3. Typpihappo varastoidaan kuivassa, viileässä ja hyvin ilmastoidussa paikassa erillään lämmönlähteistä, väkevistä emäksistä ja helposti syttyvistä nesteistä. [14.]

Analyysiä varten kuvan 17 mukaisia kappaleita esikäsiteltiin ja pinnoitettiin nikkelillä keskimäärin $7,74 \mu\text{m}$:n pinnoitepaksuuteen. Nikkelöidyistä kappaleista pinnoitettiin neljä perinteisellä DC-virralla ja neljä pulssivirralla, käyttäen sarjan 5 pulssimuotoa. Kultapinnoitepaksuuksissa pyrittiin näissä neljän kappaleen sarjoissa saavuttamaan paksuudet $0,6 \mu\text{m}$, $1,5 \mu\text{m}$, $2,5 \mu\text{m}$ ja $4,0 \mu\text{m}$. Taulukossa 1 ovat kappaleiden todelliset kultapinnoitepaksuudet.



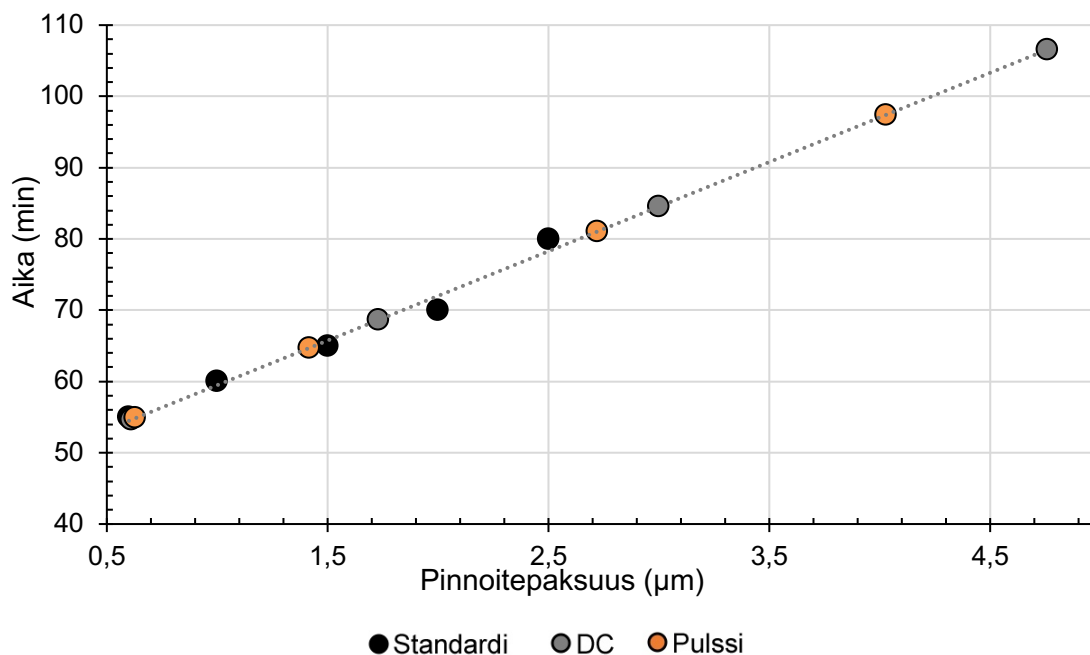
Kuva 17. Typpihappohöyrykokeen koekappale. Punaisella rajattu kokeen mikroskoipoitava mitausala.

Koetta varten yhdeksän litran eksikaattoriin mitattiin 70-prosenttista typpihappoa 500 ml. Hapon ja koeympäristön lämpötilan tuli olla 23 ± 3 °C ja suhteellisen kosteuden 40–55 %. Yli 60 %:n suhteellisessa kosteudessa testikappaleen pintaan adsorboituisi mikroskooppinen kerros vettä, joka häiritsisi koetta. Typpihappohöyryn annettiin asettua suljetussa eksikaattorissa 30 minuuttia, jonka jälkeen koekappaleet asetettiin ripustettuina eksikaattoriin ja kansi suljettiin (kuva 18).



Kuva 18. Koekappaleet typpihappohöyryaltistuksessa.

Altistusajat määräytyivät pinnoitepaksuuden mukaan (kuva 19). Liian lyhyessä altistusajassa huokosessa syntyvä korroosiotuote jäisi liian vähäiseksi, jolloin huokoset eivät olisi näkyneet mikroskoopissa. Liian pitkä altistusaika heikentäisi huokosten erottumista, kun korroosiotuotteet limittyisivät [8]. Taulukossa 1 ovat koekappaleiden tarkat pinnoitepaksuudet ja kuvan 19 kaavion perusteella valitut altistusajat.



Kuva 19. Koekappaleiden altistusaika typpihapolle pinnoitepaksuuksien mukaan. Ajat perustuvat standardin SFS-EN ISO 14647 arvioihin altistusajoista.

Taulukko 1. Typpihappohöyrykokeen koekappaleiden kultapinnoitepaksuudet ja altistusajat.

Kappale	Tyyppi	Tavoite pinnoitepak- suus (µm)	Keskiarvo pinnoitepak- suus (µm)	Altistusaika (min)
A	DC	0,6	0,61	55
B	DC	1,5	1,73	66
C	DC	2,5	3,00	82
D	DC	4,0	4,76	105
E	Pulssi	0,6	0,63	55
F	Pulssi	1,5	1,42	66
G	Pulssi	2,5	2,72	82
H	Pulssi	4,0	4,03	105

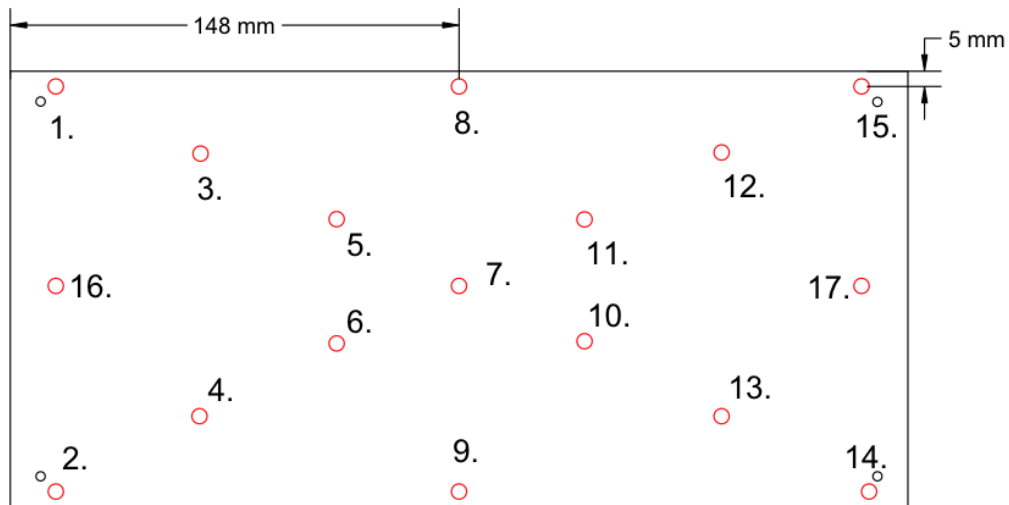
Altistusajan jälkeen kappaleet siirrettiin uuniin 125 °C:n lämpötilaan 30–60 minuutiksi. Kiehumispiste 70-prosenttiselle typpihapolle on 122 °C, joten uunissa typpihappo haihtui kappaleen pinnalta. Mikroskopointi suoritettiin puolentoista tunnin kuluessa uunista poistamisen jälkeen.

5 Tulokset

Perinteisellä tasavirralla ja pulssivirralla kullatut pinnat eivät visuaalisesti poikenneet ratkaisevasti. Pieniä eroja pinnoitteen sävyssä oli havaittavissa perinteisen tasavirralla kullatun pinnan ollessa hieman keltaisempi ja pulssikullatussa kappaleessa pinta oli hieman tasalaatuisemman näköinen. Kaikista kappaleista riippumatta pinnoitepaksuuksista oli nähtävissä perusmateriaalin pintakuvio ja pienetkin pinnan epätasaisuudet, joita elektrolyyttinen pinnoitus ei peitä vaan pikemminkin korostaa.

5.1 Pinnoitteen jakauma

Koekappalesarjojen pinnoitepaksuudet mittapisteissä 1–17 (kuva 20) ovat esitettyinä liitteessä 1. Taulukossa 2 on kunkin pulssisarjan jakaumien vertailu laskettuna koekappaleen keskipisteen pinnoitepaksuuden suhde ulkoreunojen (pisteet 1, 16, 2, 8, 9, 15, 17 ja 14) pinnoitepaksuuksien keskiarvoon.



Kuva 20. Pinnanpaksuuden mittauspisteet.

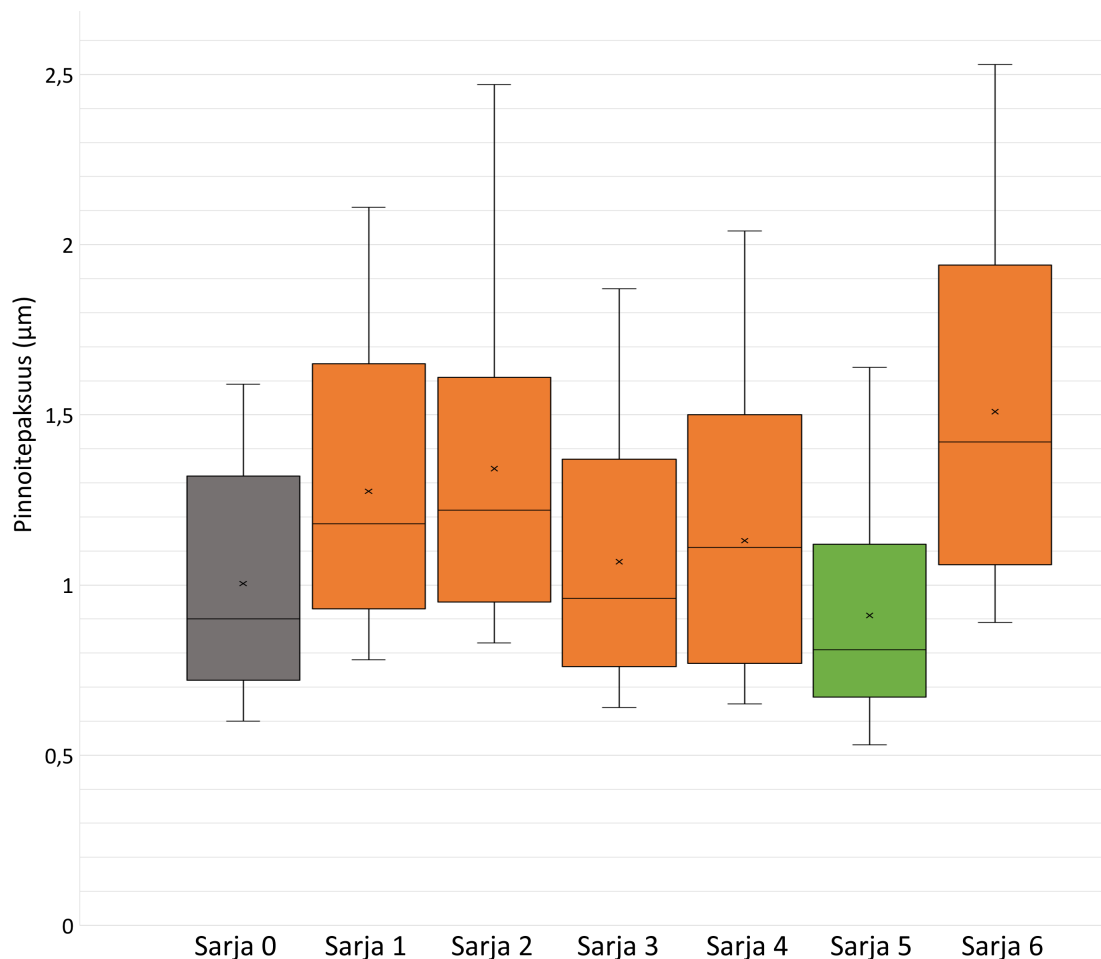
Taulukko 2. Pinnoitejakaumien vertailu (μm). Sarjan 0 perinteisellä tasavirralla pinnoitetut vertailukappaleiden prosentuaalinen jakauma on lihavoituna ja vertailukappaleita paremman tuloksen saavuttaneet pulssipinnoitetut kappaleiden jakauma on merkitty vihreällä.

Sarja	Kpl	Keskiarvo	Keskihajonta	Reunojen keskiarvo	Keskipiste	Keskipisteen osuus reunoista (%)
0	1	1,02	0,33	1,34	0,62	46,2
0	2	0,95	0,30	1,23	0,60	49,0
0	3	1,05	0,32	1,35	0,70	51,9
1	1	1,36	0,45	1,75	0,93	53,1
1	2	1,20	0,39	1,58	0,79	50,1
1	3	1,26	0,39	1,65	0,81	49,2
2	1	1,31	0,44	1,72	0,85	49,4
2	2	1,24	0,42	1,62	0,83	51,4
2	3	1,47	0,52	1,91	0,95	49,7
3	1	1,06	0,32	1,38	0,70	50,9
3	2	0,98	0,30	1,27	0,64	50,6
3	3	1,16	0,37	1,48	0,78	52,7
4	1	1,10	0,39	1,49	0,70	47,1
4	2	1,05	0,35	1,39	0,70	50,5
4	3	1,24	0,44	1,63	0,82	50,3
5	1	0,88	0,28	1,14	0,62	54,5
5	2	0,81	0,26	1,05	0,56	53,6
5	3	1,04	0,31	1,29	0,71	55,0
6	1	1,50	0,50	1,97	0,94	47,7
6	2	1,41	0,47	1,85	0,90	48,6
6	3	1,62	0,53	2,11	1,06	50,3

Taulukosta 2 voi havaita, että kaikissa pulssisarjoista ainakin kahden kappaleen jakauma on ollut tasaisempi kuin perinteisen DC-virralla pinnoitettujen vertailukappaleiden jakaumat. Sarjat 3 ja 5 ovat olleet pinnoitteeltaan jokaisen kolmen kappaleen suhteen tasaisemmin jakautuneita. Huomionarvoista on myös se, että poikkeuksetta sarjan 0 jakaumia heikommaksi jäänyt pulssipinnoitettu kappale on ripustuksen kolmesta kappaleesta alimmainen (ks. kuva 8, s. 11).

Pinnoitepaksuuksien jakaumaa eri sarjoissa havainnollistaa kuvan 21 laatikko-janakaavio. Perinteisellä DC-virralla pinnoitettu sarja 0 on erotettu harmaalla ja parhaat jakaumatulokset saavuttaneen pulssimuodon sarja 5 vihreällä. Kaaviossa on jokaisen sarjan osalta huomioitu kaikki kolme rinnakkaista koekappaletta kaikkine mittauspisteineen eli

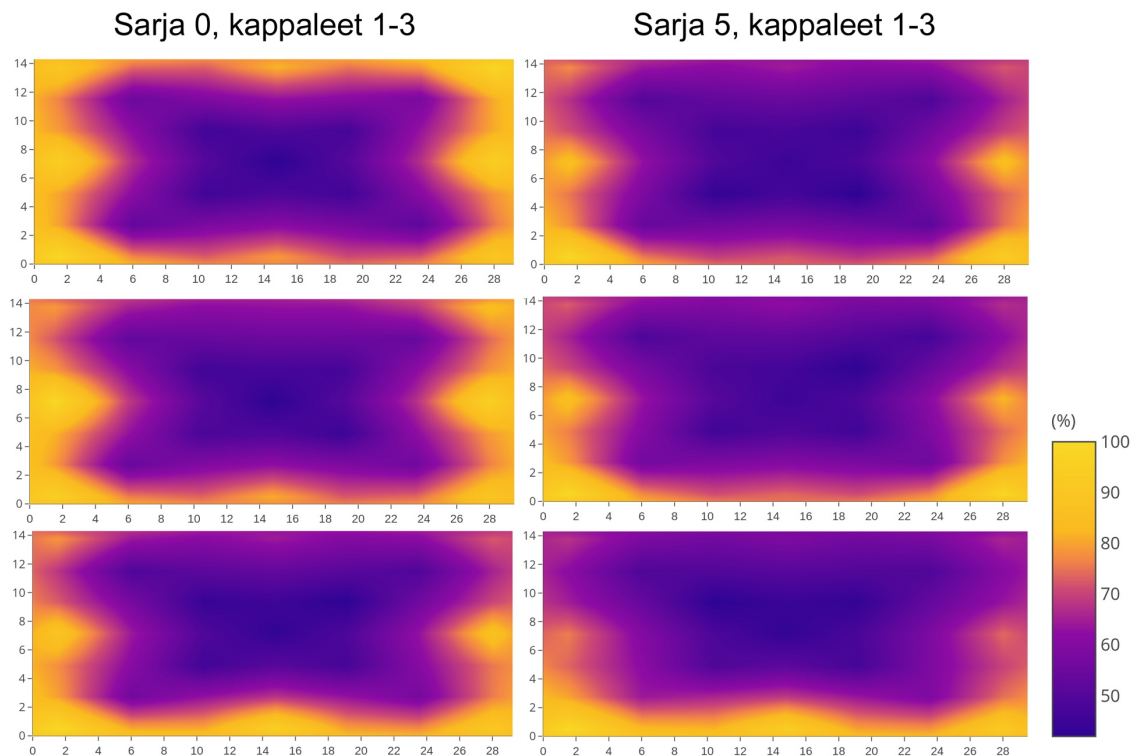
yksi sarja kaaviossa sisältää 3 · 17 pisteen mitatun paksuuden. Sarjojen pinnoitepaksuuksien ääriarvot sijaitsevat kaavion janojen päissä. Mittauspisteiden ääriarvojen hajonta on sarjassa 0 pienin, mutta kokonaisuudesta antaa paremmin kuvan kaavion laatikot. Viiva laatikon sisällä osoittaa mittausten keskiarvon, viivan alapuolella sekä yläpuolelle laatikon sisälle osuu 25 % mittauksista kumpaankin eli laatikon sisällä on 50 % sarjan kaikista mittaustuloksista. Laatikoiden osalta sarjojen vertailussa sarja 5 on edukseen hajonnan ollessa pienin kaikista sarjoista, mikä näkyy kaaviossa pienimpänä laatikon korkeutena. Muut pulssisarjat ovat jakaumaltaan 0-sarjan luokkaa tai jopa heikompia, vaikka edellä taulukossa 2 lasketut keskipisteiden suhteet reunojen keskiarvoihin olivat suurilta osin sarjan 0 tuloksia parempia. Tämä johtuu suuremmasta keskihajonnasta pulssisarjojen sisällä.



Kuva 21. Laatikko-janakaavio pinnanpaksuusmittausten jakaumista

Pinnoitteen jakauman tarkastelu myös graafisena kuvaajana pinnan paksuuksista on havainnollistava. Kuvassa 22 interpoloiduista pinnoitteen paksuusarvoista on muodostettu

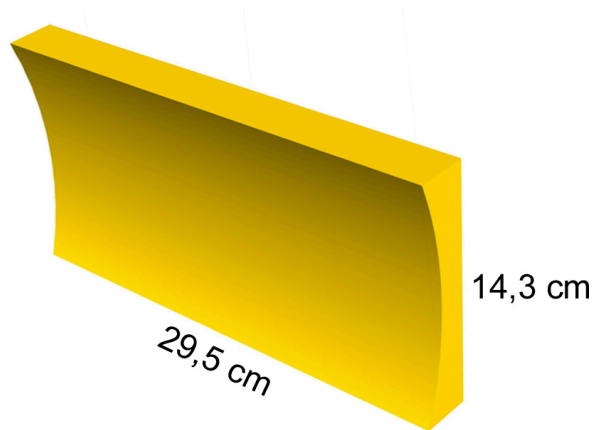
kuvaajat sarjojen 0 ja 5 kolmesta kappaleesta, jotka ovat samassa järjestyksessä kuvassa kuin ne olivat pinnoitusprosessissakin. Kuvista voi havaita säännönmukaisuuden pinnoitteen jakautumisessa ja eron perinteisen ja pulssivirran pinnoitteissa. Pulssipinnoituksissa paksuimmat pinnoitteet (kuvassa keltaiset alueet) keskittyvät alakulmiin, mutta muuten pinnoite on huomattavasti tasaisemmin jakautunut, kuin sarjassa 0. Kuvissa erottuva X-kuvio pinnoitepaksuuksissa johtuu mittapisteiden asetelmasta (ks. kuva 20 edellä), joka polynomisesti interpoloituna määrittää mitattujen pisteiden avulla kaikki paksuudet, jotka jäävät mittapisteiden välille.



Kuva 22. Jakaumien vertailu interpoloiduilla pinnan tason kuvaajilla.

Koska kultapinnoitteen tasaisemmalla jakaumalla pyritään raaka-ainesäästöihin, on tarkastettava eroa kullan kulutuksessa. Seuraavaksi esitettyinä ovat laskut siitä, kuinka paljon kultaa kuluu kokeen mittauksissa havaitulla perinteisen DC-virran jakaumalla ja pulssi 5:n jakaumalla. Jakaumat ovat kummankin sarjan tapauksessa kolmen rinnakkaisen koekappaleen reunojen keskiarvo verrattuna samojen levyjen keskipisteeseen (mittauspiste 7). Laskussa tarkastellaan vain koekappaleen toista pintaa. Laskussa on käytetty kuvan 23 mukaista yksinkertaistettua kultapintaa ja pinnoitteen tilavuus on kaikissa

tapauksissa laskettu AutoCAD-ohjelmalla, jolla erittäin ohuen ja kaarevan pinnan määrittely on mahdollista. Valmis pinnoite sisältää 99,8 % kultaa ja noin 0,2 % kobolttia, joten laskuissa on käytetty tiheyttä $19,279 \text{ g/cm}^3$.



Kuva 23. Yksinkertaistettu kultapinta levyn yhdeltä puolelta, jonka mukaan pinnoitteen tilavuus on laskettu kullan kulutuksen määrittämiseen. Pinnoitteen paksuus ei ole mittakaavassa.

Laskut kuvaavat tilannetta, jossa pinnoitteen vähimmäispaksuus on $2,50 \mu\text{m}$. Seuraavaksi esitettyinä laskut pinnoitteen massan selvittämiseksi. Kuvat 24 ja 25 havainnollistavat pinnoitteen poikkileikkauksen mittoja.

Sarja 0:

Reunojen keskiarvot:

$$\frac{1,35 \mu\text{m} + 1,23 \mu\text{m} + 1,34 \mu\text{m}}{3} = 1,31 \mu\text{m}$$

Keskipisteet:

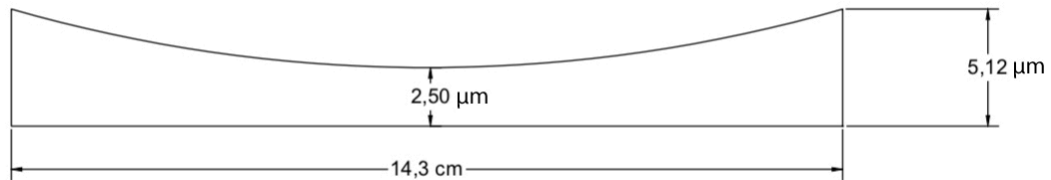
$$\frac{0,70 \mu\text{m} + 0,60 \mu\text{m} + 0,62 \mu\text{m}}{3} = 0,64 \mu\text{m}$$

$$\frac{1,31 \mu\text{m}}{0,64 \mu\text{m}} = \frac{x_1}{2,50 \mu\text{m}}$$

$$x_1 = 5,12 \mu\text{m}$$

$$V_1 \approx 0,142 \text{ cm}^3$$

$$m_1 = V_1 \cdot \delta(99,8 \% \text{ Au}) \approx 2,74 \text{ g}$$



Kuva 24. Sarjan 0 pinnoitteen poikkileikkauksen mitat.

Sarja 5:

Reunat:

$$\frac{1,29 \mu m + 1,05 \mu m + 1,14 \mu m}{3} = 1,16 \mu m$$

Keskipisteet:

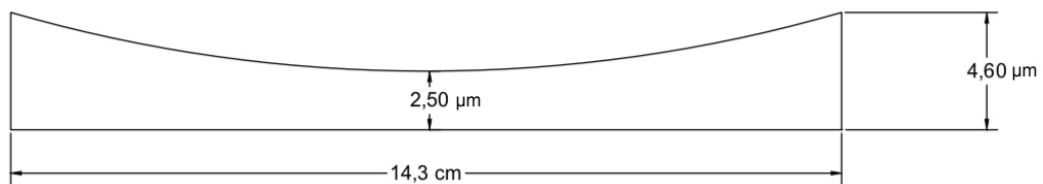
$$\frac{0,71 \mu m + 0,56 \mu m + 0,62 \mu m}{3} = 0,63 \mu m$$

$$\frac{1,16 \mu m}{0,63 \mu m} = \frac{x_2}{2,50 \mu m}$$

$$x_2 = 4,60 \mu m$$

$$V_2 \approx 0,135 \text{ cm}^3$$

$$m_2 = V_2 \cdot \delta(99,8 \% \text{ Au}) \approx 2,59 \text{ g}$$



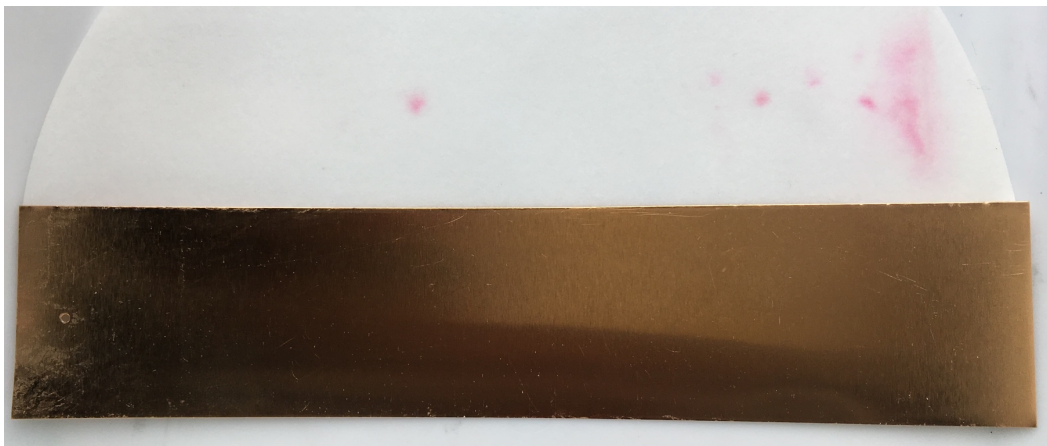
Kuva 25. Sarjan 5 pinnoitteen poikkileikkauksen mitat.

Yhtä levyä kohti pulssipinnoitus säästäisi siis 0,15 g kultaa. Jos koekappaleen kaltaisia levyjä pinnoitettaisiin päivässä 100 kappaletta 240 työpäivänä vuodessa, säästyisi kultaa vuodessa 3 600 g. Kultasuolan, joka sisältää kultaa 68,30 m-%, viimeisin hinta toimittajalta on 26,90 €/g. Säästynyt massa kultasuolaa vuoden aikana olisi noin 5 270 g, jonka arvo olisi 141 763 €. Lisäksi laskelmassa on otettava huomioon kiiltolisän hinta: 100 g kultasuolaa kohti kiiltolisää tarvitaan 200 ml, jonka hinta toimittajalta on 65 €. Vuotuinen säästö kiiltolisän osalta olisi noin 3 425 €. Yhteensä pulssipinnoituksella saavutettaisiin siis teoriassa 145 188 euron säästö vuodessa.

5.2 Pinnoitteen huokoisuus

Elektrograafinen analyysi

Suodatinpaperilla huokoiset kohdat näkyvät silmämääräisessä tarkastelussa punaisina merkkeinä, kun reaktiossa on syntynyt nikkelidimetyyliglyoksimaattia. Kuvista 26 ja 27 näkyvät erot elektrograafisen analyysin tuloksissa, kun pinnoite paksuus vaihtuu $0,5\text{ }\mu\text{m}$:n pinnoitepaksuudesta $4,0\text{ }\mu\text{m}$:n paksuuteen. Ohuemmassa pinnoitteessa on havaittavissa huokoisuutta etenkin oikeassa reunassa ja paksummassa pinnoitteessa vain kaksi erittäin vaaleaa merkkiä koko pinta-alalla. Tulokset elektrograafisesta analyysistä antavat suuntaa typpihappohöyrykokeisiin.



Kuva 26. Elektrograafinen analyysi $0,5\text{ }\mu\text{m}$:n kultapinnoitteesta.



Kuva 27. Elektrograafinen analyysi $4,0\text{ }\mu\text{m}$:n kultapinnoitteesta.

Typpihappohöyrykoe

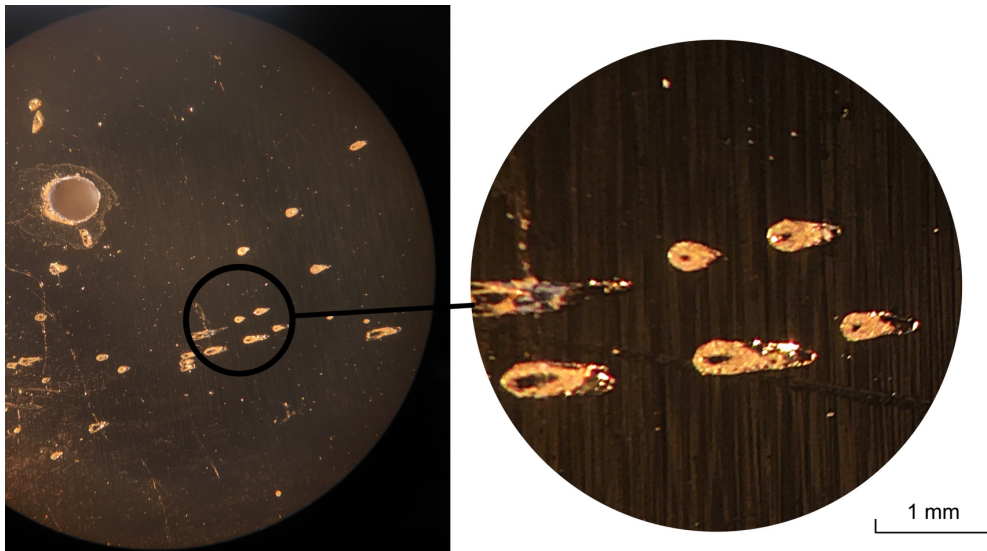
Kokeen tuloksia tarkasteltiin stereomikroskoopin suurennoksella 10x ja valaistuksella, joka tuli tarkasteltavaan pintaan nähden 15°:n kulmassa. Typpihapon vaikutuksesta muodostuvat nikkelin kiinteät korroosiotuotteet voivat olla läpinäkyviä, joten viisto valaisu saa huokokset erottumaan kultapinnasta. Kappaleen pinta käytiin läpi kahdesti laskien korroosiotuotteiden rajaamat huokokset ja pinnasta erottuvat rakkulat mittausalalta eli jättäen 0,5 cm jokaisesta reunasta tarkastelematta.

Standardin SFS-EN ISO 14647 mukaisesti tuloksiin laskettiin vain mikroskoopin 10x suurennoksella nähtävät eli noin 0,05 mm suuremmat huokokset. Kokeen tuloksiin laskettiin vain huokokset, jotka läpäisivät selvästi kultapinnoitteen niin, että pohjalla oleva nikkeli tai alumiini olivat näkyvissä. Huokoisuuden luokittelun voi tehdä lukumäärän lisäksi pinnan suurimman huokosen kokoluokan mukaan. Tavallisesti kokoluokat jaetaan kolmeen ryhmään: 0,12 mm ja pienemmät, 0,12–0,40 mm sekä 0,40 mm ja suuremmat. Taulukossa 3 ovat kokeen tulokset näkyvien huokosten lukumäärässä.

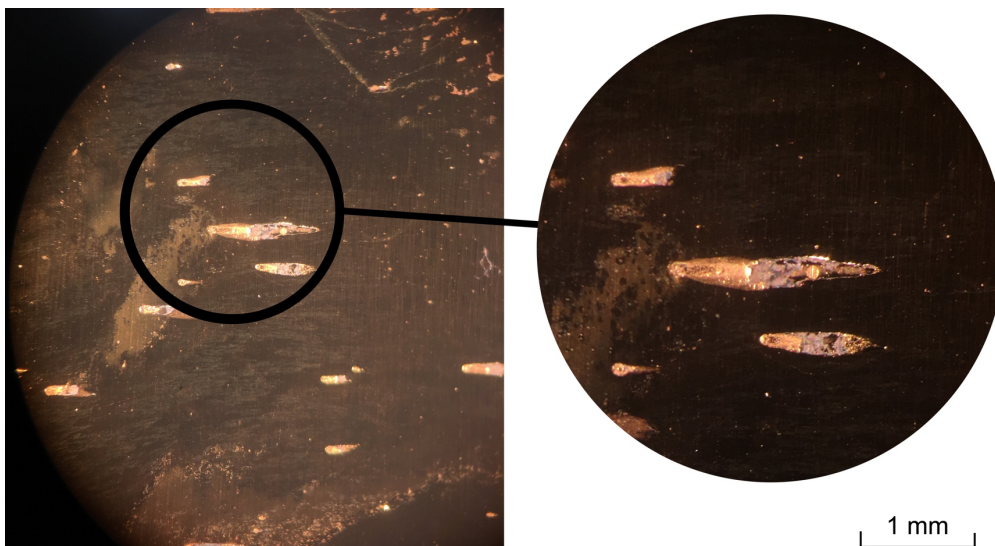
Taulukko 3. Typpihappo höyrykokeen tulokset, huokosten lukumäärä.

Kappale	Tyyppi	Tavoite pinnoitepak- suus (µm)	Keskiarvo pinnoitepak- suus (µm)	Huokosten lukumäärä	Huokosia/cm ²
A	DC	0,6	0,61	51	2,0
B	DC	1,5	1,73	24	0,9
C	DC	2,5	3,00	6	0,2
D	DC	4,0	4,76	0	0
E	Pulssi	0,6	0,63	34	1,3
F	Pulssi	1,5	1,42	29	1,1
G	Pulssi	2,5	2,72	0	0
H	Pulssi	4,0	4,03	0	0

Huokosten lukumäärä neliösenttimetrillä on kokeen ohuissa pinnoitteissa huomattavasti alhaisempi kuin kirjallisuusarvoissa [7, s. 116], joissa esimerkiksi mikrometrin paksuudessa kultapinnoitteessa on ollut huokosia noin 8–80 kappaletta neliösenttimetrillä. Tätä käsitellään jäljempänä kappaleessa tulosten arviointi. Pulssipinnoitetussa kullassa huokosten lukumäärä oli pienempi kuin perinteisellä tasavirralla kullatuissa koekappaleissa. Myös syöpyneen huokosen ulkonäkö erilainen kuin perinteisellä tasavirralla pinnoitetussa kappaleessa: kraatterimaisten huokosten sijaan huokoinen kohta oli hilseillyt materiaalin syöpyessä kokoluokan ollessa silti sama (kuvat 28 ja 29).



Kuva 28. Suurimmat huokokset 0,6 μm :n perinteisen tasavirran kultapinnoitteessa.

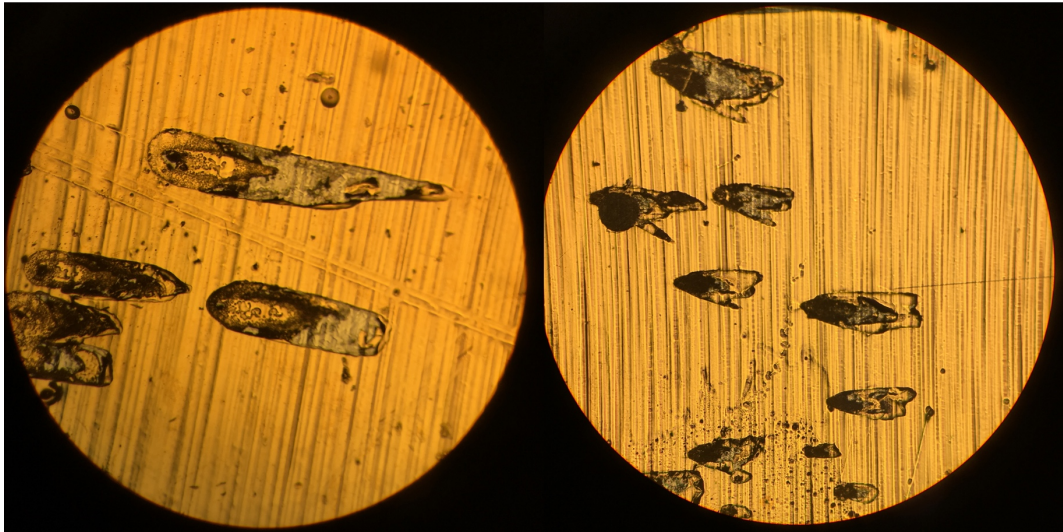


Kuva 29. Suurimmat huokokset koekappaleessa E.

Kaikki koekappaleiden pinnat paksuuksilla 0,6 μm ja 1,5 μm olivat huokoisia, mutta syöpyneissä kohdissa oli eroavaisuuksia perinteisen tasavirran ja pulssivirran kultapintojen välillä. Kappaleissa A ja E (pinnoitepaksuus 0,6 μm) kultapintaa oli irronnut happoaltistuksessa tarkkarajaisilta alueilta, mutta kappaleissa B ja F (pinnoitepaksuus 1,5 μm) huukoiset kohdat olivat erilaiset ulkonäöltään (kuvat 30 ja 31). Kappaleen F pulssipinnoitettu kultapinta oli vain harvoista kohdista puhki toisin kuin kappaleen B perinteisellä tasavirralla kullattu vastaavan paksuinen pinnoite.

Kappale A

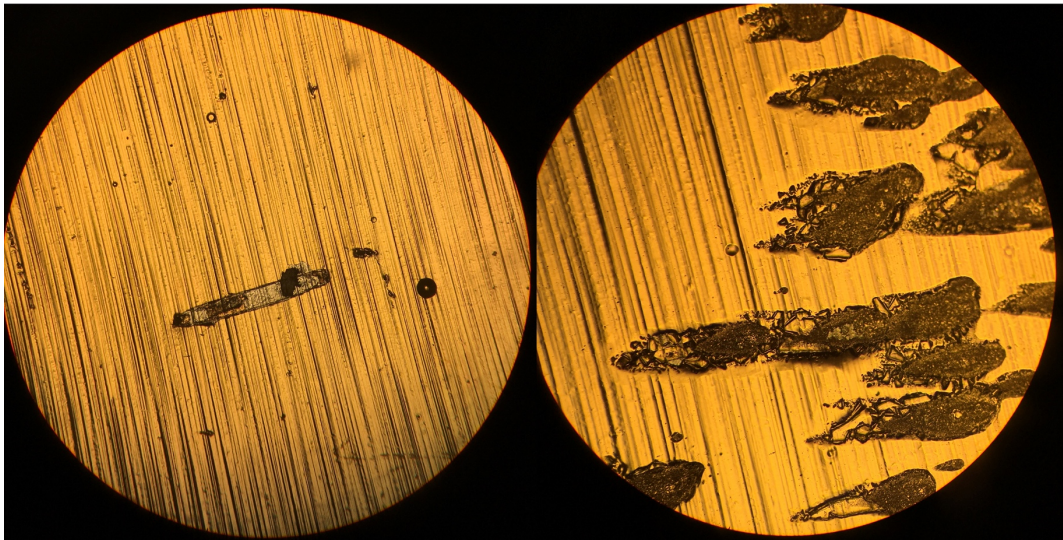
Kappale B



Kuva 30. Käänteismikroskooppikuvat syövytetyistä huokosista

Kappale E

Kappale F



Kuva 31. Käänteismikroskooppikuva F-koekappaleen kultapinnan syövytetystä huokosesta.

6 Tulosten luotettavuus

6.1 Pinnoitteen jakauma

Mahdollisia virhelähteitä tuloksiin ovat kultakylvyn muutokset kokeiden aikana ja pinnoitepaksuuksien keskimääräiset erot koesarjojen välillä. Kultakylpyä ylläpidetään väkevöidyillä tuoreistusliuoksilla ja kiittolisillä säännöllisesti, jolloin kultakonsentraatio on jatkuvasti muutoksessa. Kultakonsentraatiolla on vaikutus virrantiheyteen: konsentraation kasvaessa virrantiheys kasvaa ja edistää nopeampaa pinnoitteen saostumista. Koe-menettelyssä olisi voinut olla siksi tarpeen pinnoittaa jokaiselle pulssisarjalle oma vertailusarja perinteisellä tasavirralla, jotta olosuhteet kylvyn koostumuksen osalta olisivat vertailukappaleilla olleet mahdollisimman samat. Esimerkiksi tämän kokeen tapauksessa sarjan 0 ja 5 pinnoitusten välissä on ollut kaksi viikkoa, joten jo kylvyn säännölliset ylläpitotoimenpiteet ovat saattaneet aiheuttaa eri lähtökohdat kokeille. Optimaalista olisi ollut tehdä kokeet erittäin tarkasti säädetyssä kultakylvyssä. Lisäksi koekappaleiden punnitseminen ennen ja jälkeen pinnoituksen olisi antanut lisäinformaatiota.

Oletuksena kokeiden tulosten tarkastelussa oli kultapinnoitteen kasvavan jakaumaltaan säännönmukaisesti riippumatta pinnoitepaksuudesta, joten vertailu kappaleiden välillä tehtiin pinnoitepaksuuksien suhteiden perusteella. Jos oletus olisi väärä, siitä aiheutuvan virheen tuloksiin voisi poistaa pyrkimällä esimerkiksi samoihin minimipinnoitepaksuuksiin kaikissa koekappaleissa, jolloin paksuuksien vertailu sellaisenaan olisi mahdollista. Pak-suudet ovat kuitenkin niin ohuita ja kasvunopeus monesta tekijästä riippuvainen, että täsmällinen paksuus olisi haastava saavuttaa.

6.2 Pinnoitteen huokoisuus

Koekappaleiden materiaali ei ollut virheetöntä, mutta perusteellisilla esikäsittelyillä ennen pinnoitusta ja huokosten laskennan ulkopuolelle jätetyillä epäselvillä tapauksilla pyrittiin mahdollisimman vertailukelpoiisiin tuloksiin. Jos koe toistettaisiin, olisi koekappaleiden hyödyllistä olla pinnanlaadultaan tasaisempia ja materiaalin ulkonäköä voisi mikroskopoida jo ennen pinnoitusta ja pinnoituksen jälkeen ennen typpihappohöyry altistusta. Typpihappohöyrykokeen standardin kuvaus tuloksiin laskettavasta huokosesta ei ollutkaan niin yksiselitteinen kuin ennen kokeita uskottiin olevan, joten aiempi kokemus huokosten tarkastelusta olisi ollut hyödyksi tuloksia laskiessa. Jos tuloksiin olisi huomioitu

kaikki epätasaisuudet pinnoitteessa, huokosten lukumäärä olisi ollut huomattavasti suurempi. Näin ei kuitenkaan tehty, sillä monissa tapauksissa oli mahdoton sanoa, oliko kohta hyvin pinnoittunut perusmateriaalin epätasaisuus vai todella kultapinnoitteen huokonen. Huokosten määrän laskua helpottaisi myös pienempi tutkittava pinta-ala, joka kuitenkin edellyttäisi erittäin tasalaatuista pintaa perusmateriaalilta, jolle kulta on pinnoitettu. Typpihappohöyrykokeen standardi ei ohjeista tutkittavan pinta-alan koossa.

7 Yhteenveto

Pulssivirtalähteen käyttöönoton kannattavuutta tutkittiin kokeellisesti vertailemalla käytössä olleella tasavirtalähteellä ja pulssivirtalähteellä tuotettujen kultapinnoitusten ominaisuuksia. Kokeita tehtiin pinnoitteiden jakauman ja huokoisuuden erojen tutkimiseksi. Tavoitteena oli myös optimoida pulssimuoto käyttöön soveltuvaksi. Työn tulokset olivat pulssipinnoituksen teorian kanssa samassa linjassa, sillä sekä jakauman tasaisuudessa ja vähäisessä huokoisuudessa pulssipinnoitetuista koekappaleista havaittiin parempia arvoja kuin perinteisellä tasavirralla pinnoitetuista vertailukappaleista. Tilaajayritys kykeni ottamaan pulssivirtalähteen käyttöön ongelmitta jo insinööriyön aikana.

Lähes loputtomat mahdollisuudet muokata pulssipinnoituksen parametreja lisäävät käyttöönoton haastavuutta. Uusi pulssivirran käytön sovellus vaatii aina tapauskohtaisen arvioinnin, sillä yhtä ainutta ratkaisua ei ole, vaan käyttö perustuu usean parametrin yhteisvaikutukseen tapauskohtaisesti. Vaikka kokeissa saavutetut tulokset olivat teorian perusteella odotetun suuntaisia, esimerkiksi jakauman odotettiin kohenevan tätäkin enemmän. Pinnoitteen jakauman kokeissa löydettiin kuitenkin oikea suunta pulssimuodolle, jolla päästään kohti tasaisempaa jakaumaa, ja tästä lähtökohdasta voi toteuttaa jatkossa mm. toistokokeita ja pulssimuodon jalostusta ja edistää jakautuman tasoittumista entisestään. Lisäksi jo saavutetun pinnoitejakauman perusteella lasketut teoreettiset raaka-ainesäästöt ovat lupaavia ja vahvistavat pulssipinnoituksen olevan järkevä valinta kultausprosessiin. Tilaajayritys Eforit Oy sai jo insinööriyön aikana käyttöönotettua pulssilaitteen kultausprosessiinsa ongelmitta.

Huokoisuuskokeissa hypoteesina oli $2,5\text{ }\mu\text{m}$:n paikkeilla huokoisuuden vähentyvän. Kokeen tulokset olivat odotetun suuntaiset, kun pulssipinnoitteen huokoslukumäärät olivat jokaisella pinnoitepaksuudella pienempiä. Huokoisuuskokeita olisi kuitenkin tarpeellista toistaa huomioiden tulosten arvioinnin pohdinnat: tutkittava pinta-ala koekappaleesta tulisi olla pienempi, jottei koe muodostuisi liian työlääksi ja tarkkuus huokosten lukumäärän laskennassa paranisi, sekä koekappaleen pinnanlaadun mahdollisimman virheetöntä, jotta pinnan epätasaisuudet eivät lisäisi huokoisuutta ja häiritsisi huokosten lukumäärän laskentaa. Pulssimuodon valinnalla voi olla myös suuri merkitys huokoisuuden vähentämiseen. Huokoisuuskokeissa käytettiin parhaan pinnoitepaksuuksien jakauman saavuttanutta sarjan 5 pulssimuotoa, mutta jakauman kannalta edullisin pulssimuoto ei välttämättä ole huokoisuuden kannalta paras mahdollinen, olisi mielenkiintoista jatkaa myös huokoisuuskokeita vertaillen eri pulssimuotoja.

Lähteet

1. Vaissi, Pekka; Huovinen, Hannu. 2005. Kultasepän aineoppi ja ammattikemia. Kustantaja: Opetushallitus.
2. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely, osa I. 1996. Julkaisija: Suomen Galvanotekninen Yhdistys ry.
3. Tunturi, Pirjo; Tunturi, Pekka. 1999. Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt. Julkaisija: Metalliteollisuuden Keskusliitto.
4. Wolfgang, E. G. Hansal; Sudipta, Roy. 2012. Pulse Plating. Tuotanto: Eugen G. Leuze Verlag KG, Saksa.
5. Aroluoma, Irma. 2006. Kemisti 4 Metallit ja materiaalit. Kustantaja: WSOY Oppimateriaalit Oy.
6. Bard, Allen J.; Inzelt, György; Scholz, Fritz. 2008. Electrochemical Dictionary, Julkaisija: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
7. Lohtari, Lauri; Hienonen, Mirja; Tunturi, Pekka; Virta, Lauri (toim.). 1999. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely, osa II. Suom. Léman, Jukka. Julkaisija: Suomen Galvanotekninen Yhdistys ry.
8. SFS-EN ISO 14647. Metallic coatings. Determination of porosity in gold coatings on metal substrates. Nitric acid vapour test. 2016. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
9. SFS-EN ISO 3497. Metalliset pinnoitteet. Pinnoitepaksuuden mittaaminen. Röntgensädespektrometriset menetelmät. 2000. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
10. Marsden, John O.; House, C. Iain. 2006. The Chemistry of Gold Extraction. Julkaisija: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
11. ECHA. 2018. Potassium dicyanoaurate. <<https://echa.europa.eu/fi/substance-information/-/substanceinfo/100.034.303>>. Luettu 8.4.2018.
12. Antikainen, P. J. 1971. Epäorgaaninen kvalitatiivinen analyysi. Werner Söderström Oy:n kirjapaino, Porvoo.
13. SFS-EN ISO 4524-3. Metallic coatings. Test methods for electrodeposited gold and gold alloy coatings. Part 3: electrographic tests for porosity. 1995. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
14. Työterveyslaitos. 2017. OVA-ohje: Typpihappo. <<http://www.ttl.fi/ova/typpih.html>>. Luettu 10.4.2017.

1 (1)

Liite 1 Pinnoitepaksuusmittausten tulokset

Sarja	Kpl	Päivä- määrä	Tyyppi	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17
0	1	6.2.	DC	1,32	1,47	0,81	0,78	0,67	0,67	0,62	1,21	1,16	0,67	0,69	0,85	0,76	1,32	1,46	1,40	1,40
0	2	6.2.	DC	1,12	1,36	0,75	0,77	0,65	0,68	0,60	0,90	1,15	0,64	0,67	0,76	0,79	1,27	1,21	1,42	1,37
0	3	6.2.	DC	1,26	1,59	0,79	0,90	0,72	0,75	0,70	1,03	1,51	0,76	0,69	0,79	0,93	1,45	1,16	1,41	1,39
1	1	6.2.	pulssi	2,11	1,48	1,19	0,95	1,01	0,89	0,93	2,06	1,18	0,88	1,01	1,29	0,98	1,48	2,10	1,73	1,87
1	2	6.2.	pulssi	1,62	1,74	0,96	0,98	0,78	0,78	0,79	1,18	1,39	0,80	0,80	0,97	0,98	1,59	1,52	1,80	1,77
1	3	6.2.	pulssi	1,67	1,76	1,08	0,97	0,88	0,83	0,81	1,60	1,37	0,84	0,86	1,04	0,97	1,65	1,65	1,78	1,69
2	1	12.2.	pulssi	1,87	1,54	1,12	0,99	0,90	0,86	0,85	1,51	1,39	0,87	0,92	1,07	0,97	1,55	1,78	2,03	2,10
2	2	12.2.	pulssi	1,49	1,47	0,96	1,00	0,84	0,86	0,83	1,32	1,44	0,86	0,83	0,97	1,01	1,59	1,45	2,04	2,12
2	3	12.2.	pulssi	1,61	2,47	1,05	1,31	0,94	1,06	0,95	1,22	1,89	1,03	0,95	1,10	1,35	2,34	1,67	2,04	2,06
3	1	14.2.	pulssi	1,31	1,49	0,91	0,82	0,76	0,72	0,70	1,32	1,19	0,71	0,73	0,89	0,85	1,52	1,32	1,47	1,39
3	2	14.2.	pulssi	1,28	1,43	0,76	0,85	0,67	0,69	0,64	0,96	1,18	0,68	0,68	0,75	0,86	1,42	1,08	1,40	1,37
3	3	14.2.	pulssi	1,28	1,76	0,85	1,09	0,76	0,86	0,78	1,08	1,62	0,85	0,74	0,84	1,08	1,87	1,21	1,62	1,41
4	1	15.2.	pulssi	1,54	1,52	0,85	0,77	0,72	0,67	0,70	1,42	1,22	0,71	0,73	0,83	0,81	1,50	1,56	1,65	1,49
4	2	15.2.	pulssi	1,34	1,56	0,83	0,89	0,68	0,71	0,70	1,14	1,23	0,67	0,65	0,77	0,83	1,54	1,29	1,58	1,41
4	3	15.2.	pulssi	1,42	2,04	0,89	1,11	0,77	0,87	0,82	1,29	1,97	0,88	0,78	0,87	1,11	1,89	1,20	1,66	1,57
5	1	20.2.	pulssi	1,08	1,40	0,68	0,74	0,65	0,59	0,62	0,90	1,01	0,58	0,62	0,67	0,71	1,32	1,01	1,19	1,19
5	2	20.2.	pulssi	0,94	1,31	0,61	0,72	0,60	0,57	0,56	0,80	0,95	0,57	0,53	0,59	0,71	1,30	0,87	1,12	1,07
5	2	20.2.	pulssi	0,96	1,30	0,60	0,7	0,60	0,58	0,56	0,80	0,96	0,57	0,54	0,60	0,74	1,29	0,87	1,13	1,07
5	3	20.2.	pulssi	1,12	1,64	0,80	1,05	0,69	0,81	0,71	0,97	1,54	0,77	0,71	0,80	0,97	1,51	1,09	1,24	1,22
6	1	20.2.	pulssi	2,21	2,01	1,23	1,19	1,01	0,99	0,94	1,58	1,65	0,97	1,00	1,22	1,14	1,69	2,19	2,27	2,15
6	2	20.2.	pulssi	1,85	1,89	1,09	1,17	0,90	0,96	0,90	1,45	1,60	0,95	0,89	1,05	1,18	1,94	1,82	2,33	1,95
6	3	20.2.	pulssi	1,89	2,45	1,17	1,47	1,04	1,16	1,06	1,55	2,27	1,22	1,06	1,15	1,42	2,53	1,82	2,26	2,09